Über das Verhalten organischer Verbindungen in gepulsten HF-Plasmen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerd Kruppa
aus Breslau
1974

74 463

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546528_0052

Druck- und Verlagsanstalt
Werner Blasaditsch · 89 Augsburg · Theodor-Heuß-Platz 3 · Telefon (0821) 51 85 63
Printed in Germany

Über das Verhalten organischer Verbindungen in gepulsten HF-Plasmen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerd Kruppa
aus Breslau

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.1974
Dekan: Prof. Dr. E. Bayer
1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Suhr
2. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. K. Scheffler

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für das Interesse und Verständnis danken, das er mir bei der Durchführung der Arbeit entgegenbrachte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung von Promotionsstipendien.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Vorwort	1
II.	Einführung	
	A. Die Glimmentladung	2
	B. Stand des Plasmaverfahrens im chemischen Labor	3
III.	Aufgabenstellung	6
	A. Modellbetrachtungen	6
	B. Der Faktor Energie	7
	C. Apparative Kriterien	8
	D. Das Puls-Plasma	9
	E. Zusammenfassung der Aufgaben	11
IV.	Das Hochfrequenzplasma	13
V.	Plasmaimpedanz	17
	a) Allgemeines	17
	b) Rechnerisches Bestimmungsverfahren	19
	c) Graphische Methode	21
	d) Experimentelle Ergebnisse	26
	e) Bestimmung der Elektronendichte	26
	f) Kritische Betrachtungen zur Bestimmung von R_p	32
	g) Blindanteile des HF-Plasmas	
VI.	Der Arbeitsschwingkreis	36
	a) Parallel-Schwingkreis mit induktiver Fusspunktkopplung	38
	b) Parallel-Schwingkreis mit kapazitiver Fusspunktkopplung	41
	c) Collins-Filter für kapazitive Plasmaerzeugung	42
	d) Arbeitsschwingkreis für wahlweise induktive und kapazitive Einkopplung	43

VII. Elektroden 45
a) Axiale Ringelektroden 45
b) Koaxiale Ringelektroden 47
c) Schalen-Elektroden 47
d) Induktive Einkopplung 48

VIII. Das Pulsplasma 51
a) Definitionen 51
b) Zünden des Pulsplasmas 55

IX. Chemie in cw- und Pulsplasmen 57
1) Allgemeines 57
2) Experimentelle Daten 58
Tabellen 1-4 Benzaldehyd 61-63
Tabellen 5,6 Pyridin-2-aldehyd 64
Tabellen 7,8 Thiophen-2-aldehyd 65
Tabellen 9,10 Furan-2-aldehyd 66
Tabellen 11,12 Phenylisocyanat 67
3) Diskussion der Ergebnisse 68
a) Benzaldehyd 68
b) Pyridin-2-aldehyd 73
c) Thiophen-2-aldehyd 77
d) Furan-2-aldehyd 81
e) Phenylisocyanat 86

X. Elektronischer Teil
a) Wahl der Trägerfrequenz 90
b) Der Steuersender 93
Oszillator, 1.Treiberstufe 94,
2.Treiberstufe 96, Endstufe 97,
Pulsmodulator 98, Netzteile 99
c) Die Leistungsstufe 102
d) Der Frequenzzähler 112
Zähleinheit 112, Programmsteuerung
113, Eingangsverstärker, Netzteil
114,

e) Der Pulsgenerator 115
Oszillator 115, Frequenzteiler u. Tastverhältnis-Vorwahl 117, Stromversorgung 120

XI. Zusammenfassung 121

XII. Literaturverzeichnis 124

I. Vorwort

Betrachtet man das Fortschreiten der organischen Plasmachemie von der Zeit Berthelots[1] bis zur Gegenwart, so besticht der riesige Aufschwung dieses Zweiges der Chemie in der letzten Zeit. Diese bis dahin relativ unbekannte praparative Labormethode wurde in den letzten Jahren systematisch auf viele Verbindungsklassen der organischen Chemie angewendet, und die Erfolge waren Anlass zu einer grossen Zahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen[2]. Moderne Analysentechniken erlaubten eine rasche Sichtung der Untersuchungsergebnisse und gaben nach kritischer Beurteilung und Deutung die Richtung für Abwandlungen und Verbesserungen der Versuchstechnik und gleichzeitig den Mut zur Erweiterung der Anwendung auf bisher nicht angetastete Bereiche der organischen Chemie.

Die Untersuchungen zeigten zahlreiche Möglichkeiten für die präparative Anwendung der Plasmatechnik und gaben gleichzeitig interessante Hinweise auf die wahrscheinlichen Reaktionsmechanismen bei diesem Verfahren. Ausgehend von einfachen aliphatischen und aromatischen Systemen konnten die gewonnenen Ergebnisse durch Untersuchungen an komplizierteren Aromaten, Heterocyclen, Alicyclen und Olefinen vervollständigt werden.

So gesehen arbeiten wir in der Neuzeit der Geschichte der organischen Plasmachemie und können nur erahnen, welche Ergebnisse die Natur hier noch verborgen hält.

II. Einführung

A. Die Glimmentladung

Normalerweise sind Gase gute Isolatoren mit statistisch wechselnder, sehr geringer Leitfähigkeit. Unter Einfluss eines genügend starken elektrischen Feldes können sich die durch kosmische Strahlung erzeugten wenigen Paarladungen so stark vervielfachen, dass die Primärionisation ihren Einfluss verliert[3]. Eine gezündete Gasentladung, ein Plasma, hat unter Umständen eine Leitfähigkeit in der Grössenordnung der von Metallen. Ohne äussere Begrenzung des Entladungsstromes und ohne ladungsabbauende Effekte (Rekombinationen, Wandverluste) würde die Leitfähigkeit extreme Werte annehmen. Eine stabile Entladung entsteht, wenn Erzeugungs- und Abbaurate der aktiven Teilchen gleich gross sind. Bei Über- und Normaldruck sind alle Teilchen der Entladung im thermischen Gleichgewicht. Mit dem Übergang zu niedrigen Drucken (< 50 Torr) ändert sich das thermische Plasma in das nichtthermische, kalte Plasma. Hier sind die Elektronentemperaturen wesentlich höher als die makroskopische Gastemperatur[4]. Für die Plasmachemie bedeutet dies, dass im Hochdruckplasma pyrolytische Reaktionsweisen auftreten, während im Niederdruckplasma differenzierte chemische Mechanismen ablaufen können. Beim thermischen Plasma wird die Dichte der aktiven Spezies allein durch Gesamtdruck und Temperatur bestimmt[5]. Im nichtthermischen Plasma können die verschiedensten Prozesse auf die Dichtebilanz einwirken. Die Erzeugungsrate für die aktiven Spezies steht in direkter Beziehung zur Teilchendichte und zur Energieverteilung der Elektronen. Hierbei ist zu beachten, dass die Elektronentemperatur zwar ein Mass für die mittlere Elektronenenergie ist, sie sagt aber nur wenig über die Zahl der energiereichen Elektronen aus, die für die inelastischen Prozesse verantwortlich sind. Nur in einigen Fällen liegt eine Energieverteilung nach Maxwell vor.

Zur Vernichtung der aktiven Spezies tragen Volumenprozesse und wegen der niedrigen Drücke vor allem auch Wandprozesse bei. Bei den letzteren spielen die Diffusion zur Wand und Wandeigenschaften eine grosse Rolle. Dabei ist zu berücksichtigen, dass durch den Kontakt des Plasmas mit der Wand deren ursprünglichen Eigenschaften wesentlich verändert werden können.

B. Stand des Plasmaverfahrens im chemischen Labor

Da organische Plasma-Untersuchungen auf die Gasphase beschränkt sind, können nur unzersetzt destillierbare Substanzen eingesetzt werden. Durch eine verbesserte Thermostatisiertechnik konnte die obere Grenze der Dampftemperatur auf ca. 350° gelegt werden. Das erweitert den Anwendungsbereich wesentlich auf eine grosse Zahl von Stoffen mit relativ niedrigem Dampfdruck, und gestattet bei einigen Verbindungen das Studium des Grenzgebietes zur Pyrolyse.

Bis jetzt ist die Umsetzung in Niederdruck-Glimmentladungen noch eine weitgehend empirische Technik. Bei jeder Verbindung müssen die optimalen Umsetzungsbedingungen durch sinnvolles Ändern der Plasmavariablen Energie, Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit gesucht werden. Eine eindeutige Voraussage des Bedingungsoptimums ist noch nicht möglich, wohl aber eine Abschätzung des Produktspektrums anhand der bisher gewonnenen Ergebnisse unter Einbeziehung massenspektrometrischer, pyrolytischer und photochemischer Daten. Diese Empirie der Reaktionsweisen wird sich eines Tages, aufgebaut auf Ergebnissen der Grundlagenforschung der organischen Plasmachemie, in wohlgefassten Regeln niederschlagen.

Durch intensive Zusammenarbeit mit Experten der Plasmaphysik und der Plasmadiagnostik[6] stehen an Modellgasen und -dämpfen gewonnene Ergebnisse über die Elektronendichten, Driftgeschwindigkeiten und Stosszahlen in Quasi-Gleichspannungs-Plasmen bei niedrigen Drucken zur Verfügung. Die Erweiterung solcher Untersuchungen auf grössere organische Moleküle

ist im Gange. Daneben wird laufend die Versuchstechnik überarbeitet. Es werden Reaktionsgefässe verbessert, die Thermostatisierung des Dampfraumes wird optimiert, das Abfangen der Reaktionsprodukte wird überprüft und neue Pumpsysteme zur Erzeugung des geeigneten Dampfdruckes und der geeigneten Strömungsgeschwindigkeit werden erprobt. Wärmeleitfähigkeits-Druckmessungen werden mit Absolutdruck-Messungen verglichen und die Messwerte verschiedener Druckmesspunkte im Versuchsaufbau zueinander in Beziehung gesetzt.

Das Gebiet der Energieübertragung ist nicht nur ein versuchsbedingter sondern auch ein wirtschaftlicher Faktor. An Gleichspannungs- und Quasigleichspannungsplasmen konnten Effekte an den Innenelektroden weitgehend eliminiert und physikalische Werte wie elektrische Feldstärke[7)], Elektronendichte und alle damit zugänglichen Parameter bestimmt werden. Die dabei erhaltenen chemischen Produktverteilungen erlauben nun einen Vergleich mit den entsprechenden Werten aus Radiofrequenz- und Mikrowellen-Entladungen. Da sich für Laboranwendungen das Arbeiten mit HF-Plasmen im KW-Bereich durchgesetzt hat, wurde diesem Frequenzgebiet besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Zugunsten eines übersichtlichen Arbeitens und einer einwandfreien Bestimmung der vom Plasma verbrauchten HF-Leistung werden in zunehmendem Umfang besondere Arbeitsschwingkreise verwendet und die selbsterregten Gegentaktsender wegen ihrer umständlicheren Handhabung nur für Routineversuche eingesetzt.

Das Bearbeiten der Technologie des Plasmas erfolgt mit dem Endziel, dem Chemiker übersichtliche Methoden in die Hand zu geben, die ihm unbelastet von apparativen Problemen erlauben, Plasmachemie in jeder gewünschten Richtung zu treiben. Dieses Ziel kann nur durch gleichzeitiges Anwenden von chemischen und physikalisch-technischen Verfahrensweisen erreicht werden.

Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag zum Erreichen dieses Zieles zu leisten.

III. Aufgabenstellung

A. Modellbetrachtungen

Die meisten organischen Moleküle bestehen aus Gruppierungen, die durch unterschiedliche Kräfte aneinander gebunden sind und demzufolge bei Energieaufnahme verschiedene Abspaltungs- und Umsetzungstendenzen aufweisen. Im Bereich der Glimmentladung nehmen die eindestillierten Moleküle durch wiederholten Elektronenbeschuss Energie auf. Trägt zum Beispiel ein Aromat zwei verschieden stark gebundene Substituenten, so wird nach ausreichender Energieaufnahme im Plasma die schwächer gebundene Gruppe zuerst abgespalten. Hat nach diesem ersten Schritt das Molekül die Glimmzone verlassen, so wird es die zweite Gruppierung behalten. Ist durch die Plasmolyse des ersten Substituenten eine reaktive Stelle entstanden, so kann diese im Auslaufgebiet der Entladung durch Rekombination oder Kombination mit anderen Molekülspezies abgesättigt werden. Hier können z.B. Dimerisierungen oder auch Reaktionen mit zugesetzten Fremdmolekülen erfolgen, andererseits können sich die angeregten reaktiven Moleküle durch Eliminierungen und Additionen stabilisieren.

Verbleibt das betrachtete Molekül nach Verlust der ersten Gruppierung weiter im Bereich des Elektronenbeschusses, so nimmt es zusätzlich Energie auf und verliert auch die zweite Gruppe. Meistens liegt der von Substituenten befreite Kern energetisch so hoch, dass bei mangelnder oder fehlender Relaxation das Kerngerüst selbst angegriffen wird. Mit Sicherheit tritt das dann ein, wenn das desubstituierte Molekül im Plasma fortwährendem Elektronenstoss unterliegt. Ein grosses Molekül kann also durch anhaltenden Elektronenbeschuss in kleine und kleinste Bruchstücke gespalten werden. Alle Moleküle, vom

Ausgangsmolekül bis zum kleinsten Bruchstück, können dann miteinander Reaktionen eingehen, das Ergebnis ist ein oft schwer zu deutendes, vielfältiges Produktspektrum.

B. Der Faktor Energie

Eine Steuerung der Umsetzung in Richtung einer gezielten Reaktion der Dampfmoleküle ist wünschenswert. Sie gelingt einerseits teilweise durch Aufsuchen einer für die gewünschte Plasmolyse geeigneten Verteilung der Elektronenenergie bei konstanter Durchflussgeschwindigkeit, andererseits durch Variation dieser Geschwindigkeit bei konstanter Elektronenenergie-Verteilung. Erschwerend wirkt hier die Tatsache, dass -wie erwähnt- in einer Niederdruck-Entladung keine monochromatischen Elektronen vorliegen, sondern dass sich eine Geschwindigkeitsverteilung (z.B.nach Boltzmann[8]), einstellt. Eine Monochromasie der Elektronen würde gezielte Umsetzungsbedingungen zulassen, indem z.B. durch Vorgabe einer geeigneten Durchflussgeschwindigkeit, die Energieaufnahme/Molekül fixierbar wäre. Bei polychromatischen Elektronen unterliegt die Energieaufnahme/Molekül zusätzlich zur Aufenthaltsdauer im Bereich des Elektronenbeschusses noch der Statistik der Geschwindigkeitsverteilung. Variiert man die von aussen zugeführte elektrische Energie, so ändert sich zwar die Lage des Verteilungsmaximums, die Glockenform der Kurve bleibt aber erhalten. Eine in Grenzen konstante Durchflussgeschwindigkeit im Plasmarohr kann verhältnismässig leicht durch geeignete Pumpsysteme und Thermostatisierung des Dampfraumes erreicht werden. Wie aber variiert man die Energieaufnahme der Moleküle im Plasma?

Die Beurteilung und Lösung dieser Frage bei KW-Plasmen -nur diese sind Gegenstand dieser Arbeit- setzt zuerst einmal das genaue Messen der vom HF-Generator an das Plasma abgegebene Energie voraus. Dies wiederum ist nur sinnvoll und möglich, wenn sämtliche Wechselstromparameter des Messkreises

zur Bestimmung der HF-Leistung bekannt sind. Eine zentrale Grösse, die Plasmaimpedanz, ist aber normalerweise nicht bekannt; sie beschreibt das Lastverhalten der Glimmentladung in eindeutiger Weise.

C. Apparative Kriterien

Bisher war die Konstruktion von Arbeitsschwingkreisen zur Einkopplung der HF-Energie ins Plasma auf einen Grundtyp beschränkt (induktive Fusspunktkopplung, Abb.13), dessen Bauteile nur empirisch dimensioniert werden konnten. Die damit gewonnenen Ergebnisse der Energieübertragung waren in der Mehrzahl der Fälle unbefriedigend. So war das Arbeiten mit Stehwellenverhältnissen $\gg 10$ üblich, der Wirkungsgrad und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lagen also sehr ungünstig.

Elektrisch werden die Arbeitsschwingkreise z.B. als Transformations-Vierpole oder -Netzwerke aufgefasst. Zu ihrer rechnerischen Dimensionierung fehlen Angaben über die bei einem Plasmaversuch zu erwartende Grösse des Ausgangs-Lastwiderstandes. Dieser ist identisch mit der gekoppelten Plasmaimpedanz. Die Kenntnis dieser Grösse gestattet also die optimale Dimensionierung von Arbeitsschwingkreisen für jeden Anwendungsfall und damit eine Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Plasmaverfahrens. Da gleichzeitig definierte Messbedingungen für die Erfassung der HF-Leistung geschaffen werden, ergibt sich als weitere Folge eine Erhöhung der Genauigkeit in den Angaben über die Energieausbeute der Umsetzungen. Aus diesen Gründen besteht Interesse an einem möglichst einfachen Verfahren zur Bestimmung der gekoppelten Plasmaimpedanz.

Zur Energieübertragung am Reaktionsgefäss können sowohl Spulen als auch Kondensator-Anordnungen verwendet werden[9]. Die Entscheidung verlief bisher aus praktischen Erwägungen, d.h. ohne Berücksichtigung energieübertragender Kriterien zugunsten der Spulen-Einkopplung. Auch hier besteht Interesse

an einer kritischen Abwägung der beiden Verfahrensweisen, die durch Experimente zu prüfen sind.

D. Das Puls-Plasma

Sind die Fragen der Leistungsmessung und der Optimierung der Energieübertragung an cw-Plasmen (continuous wave = Dauerstrich) gelöst, so kann eine weitere Methode zur Beeinflussung der Energieübertragung auf die Moleküle im Plasma betrachtet werden: das Puls-Plasma.

Dem obigen Modell konnte entnommen werden, dass die Energieaufnahme als entscheidender Faktor für die Reaktion eines Moleküls von der Verweilzeit im Plasma und vom Energieinhalt der Entladung abhängt. Die Energiedichte wird durch geeignete Elektrodenanordnungen und Variation der Senderenergie beeinflusst. Durch Eingriff in das Strömungssystem kann die Verweilzeit geändert werden.

Eine Methode, die wahlweise zusätzlich beide Parameter variieren kann, ist die Anwendung gepulster HF-Plasmen. Die Höhe der Pulsamplitude des HF-Stromes beeinflusst dabei die momentane Energiedichte, die Pulsfrequenz legt die Verweilzeit der Moleküle im Plasma fest. Das Tastverhältnis wirkt ebenfalls auf die Verweilzeit, es bestimmt aber auch die Grösse der mittleren effektiven HF-Energie.

Im obigen Modell würde das bedeuten, dass bei optimaler Einstellung der Impulsvariablen und konstanter Strömungsgeschwindigkeit ein Molekül im Plasmabereich auf einen HF-Impuls (oder mehrere HF-Impulse) geeigneter Energiedichte und Dauer trifft, der ihm durch die Vorgänge im Plasma gerade so viel Energie übermittelt, wie für eine gewünschte Reaktion erforderlich ist. Im stationären Fall hat das abreagierte Molekül das Plasmavolumen bereits verlassen, bevor der nächste Impuls eintrifft. Nach dieser Modellvorstellung müsste bei der gezielten Anwendung gepulster HF-Plasmen auf chemische Umsetzungen eine weitgehende Unterdrückung unerwünschter

Sekundärprodukte möglich sein.

Thornton et al [10] hatten am Beispiel der Hydrazin-Synthese aus Ammoniak gezeigt, dass die Energieausbeute bei gepulsten Gleichspannungsplasmen günstiger als bei Dauerstrichplasmen liegen kann. Sie führen dies u.a. auf das relative Dominieren hoher Zündspannungen jeweils zu Beginn des Impulses bzw. das relative zeitliche Zurücktreten der Brennspannung im Verlauf des Signals zurück. Ihr Verfahren verwendet besonders konstruierte Reaktorgefässe (Cross-Flow-Reactors) mit(notwendigerweise)Innenelektroden, d.h., die Ionisationsvorgänge im Plasma verlaufen hier unterschiedlich zu denen im HF-Plasma, bei dem das Elektrodenmaterial am Aufbau der Entladung nicht teilnimmt. Die Autoren beschreiben eine Erhöhung der Energieausbeute bei Impulsdauern im Bereich von wenigen Mikrosekunden bei Pulsfrequenzen von 10^3 - 10^4 Hz. Die Effekte sind druckabhängig, finden sich aber in dem Druckbereich von 1-10 Torr, der auch bei Plasmaversuchen mit organischen Substanzen interessant ist. Auf Grund der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen der Verfahrensweise bei Gleichspannungs- und HF-Plasmen, sowie der Verwendung von Substanzen verschiedener Klassen steht fest, dass die Ergebnisse von Thornton et al nur bedingt allgemeine Gültigkeit haben können.

Phenylisocyanat ergibt im Plasma unter CO-Eliminierung mit guten Ausbeuten bei niedrigen HF-Energien Azobenzol [11]. Mit zunehmender HF-Energie nimmt der Anteil an Azobenzol zugunsten der Biphenylbildung rasch ab. Das Optimum der Umsetzung kann bei cw-Plasmen nur schwierig gefunden werden, da mit der Erniedrigung der zugeführten Energie auch die Zündspannung sinkt, und das Plasma nur noch bei gleichzeitiger Druckerniedrigung gefahren werden kann. Der Effekt kann durch Erhöhung der Anpassungstransformation zwar teilweise kompensiert werden, da aber damit die Energieverluste stark ansteigen, sind dieser Methode rasch Grenzen gesetzt. Hier ist zu prüfen, in wieweit das gepulste HF-Plasma sinnvoll eingesetzt werden kann. Verringert man das Tastverhältnis, so sinkt die mittlere

effektive HF-Energie, die Höhe der Zündspannung bleibt aber erhalten. Diese Arbeitsweise kann bis zu dem Bereich verwendet werden, bei dem die statistische Zündverzögerungszeit in die Grössenordnung der Impulspause kommt.

Eine Wertung der chemischen Produktverteilungen bei cw- bzw. Puls-Plasmen ist nur bei vergleichbaren Ausgangsbedingungen sinnvoll. Durch das Pulsen der HF-Energie werden zusätzliche Parameter in die energetische Seite der HF-Entladung eingeführt. Die Tatsachen erfordern zuerst die Schaffung definierter Messbedingungen zur Erfassung der Energiegrössen an cw-Plasmen bei möglichst optimierten Übertragungsbedingungen, und dann den Aufbau einer flexiblen Anlage für Versuche mit Impuls-Plasmen. Die Geräte dieser Anlage müssen so weit möglich reproduzierbare Ausgangswerte liefern, um den Vergleich der chemischen Ergebnisse nicht unnötig zu verunsichern. Untersuchungen an gepulsten Mikrowellenplasmen wurden bereits in einzelnen Fällen durchgeführt [12]. Über Pulsplasmen mit Trägerfrequenzen im Kurzwellenbereich steht keine Literatur zur Verfügung. Eine Untersuchung dieses Gebietes an Hand organischer Verbindungen schliesst eine Lücke bei der Suche nach optimalen Arbeitsbedingungen der präparativen organischen Plasmachemie.

E. Zusammenfassung der Aufgaben

Zusammengefasst mussten folgende Themen bearbeitet werden:

1. Methoden zur Bestimmung der Plasmaimpedanz und praktische Erprobung.
2. Berechnung und Aufbau geeigneter Koppelnetzwerke (Arbeitsschwingkreise)
3. Qualitativ-energetische Wertung der Einkoppelarten (kapazitiv, induktiv)
4. a) Konstruktion eines Pulsgenerators mit reproduzierbar variablen Tastverhältnissen für Periodendauern von 1 sec. - ca. 1 µsec.

b) Konstruktion eines pulsmodulierbaren Steuersenders für cw-HF-Ausgangsleistungen von ca. 15 W.

c) Konstruktion einer Leistungsendstufe für cw-HF-Ausgangsleistungen bis ca. 800 W.

d) Konstruktion peripherer Hilfsgeräte (Frequenzzähler, Oszilloskopadapter, Impedanzmessbrücke)

5. Umsetzungen ausgewählter organischer Substanzen zuerst in cw-Plasmen und dann in Puls-Plasmen unter vergleichbaren Bedingungen und Wertung der Ergebnisse der chemischen Produktverteilungen.

Als Verbindungsklasse wurden die Carbonyl-Verbindungen gewählt, da diese im Plasma übersichtlich reagieren [11] und sich deshalb für Untersuchungen auf apparativem Neuland besonders eignen.

a) Umsetzungen mit einer einfachen aromatischen Carbonylverbindung, gleichzeitig systematische Erprobung der neuen Anlage und Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Plasma-Ansätze. Substanz: Benzaldehyd.

b) Umsetzungen einer heteroaromatischen Carbonylverbindung mit im Plasma zurücktretender Ringöffnungstendenz [11) 13)]. Substanz: Pyridin-2-aldehyd.

c) Untersuchungen an einer heterocyclischen Carbonylverbindung mit merklicher Ringöffnungstendenz im Plasma. Substanz: Thiophen-2-aldehyd.

d) Untersuchungen an einer heterocyclischen Carbonylverbindung mit stark ausgeprägter Ringöffnungstendenz im Plasma. Substanz: Furan-2-aldehyd.

e) Umsetzungen einer extrem plasmolyse-empfindlichen [11] Carbonylverbindung. Substanz: Phenylisocyanat.

IV. Das Hochfrequenzplasma

Im Vakuum schwingt ein freies Elektron in einem HF-Wechselfeld nach anfänglicher Beschleunigung und Energieaufnahme schliesslich mit einer gegenüber der HF-Spannung um 90° phasenverschobenen Geschwindigkeit und entzieht so dem Feld im Mittel keine Energie [14) 15)]. Seine Bewegungs-Energie (wenige eV) reicht für Ionisationsprozesse noch nicht aus. Erst durch quasi-elastische Stösse mit Neutralteilchen gewinnt es Energiewerte, die für die Ionisation der Gasteilchen geeignet sind (5-15 eV). Im Mittel sind für einen Ionisationsschritt mehrere unelastische Stösse mit Elektronen erforderlich. Bei jedem unelastischen Stoss kann das Elektron mit seiner Geschwindigkeit in eine Phasenlage ungleich 90° gelangen, in der es wieder dem elektrischen Feld Energie entziehen kann. Sein Energieverlust beim unelastischen Stoss kann so und durch quasi-elastische Stösse mit anderen Teilchen wieder ausgeglichen werden. Hat sich eine positive Raumladung gebildet, so stört deren asynchron schwankendes Feld das äussere Feld, bringt dadurch mehr Elektronen in für die Energieabsorption günstige Phasenlagen und erhöht damit die Dissoziationswahrscheinlichkeit. Gleichzeitig wirkt sie der Diffusion der Elektronen zur Wand entgegen. Erhöht man die HF-Leistung bei konstantem Druck, so erhöht man den HF-Strom im Plasma. Die Zahl der freien Ladungsträger wird dabei erhöht, und damit steigt auch die Stosszahl dieser Spezies mit den Neutralteilchen. Die Plasmaimpedanz wird also niedriger, im ganzen entsprechen die Effekte denen einer Druckerhöhung. In günstigen Phasenlagen, d.h., wenn das Feld sein Vorzeichen im richtigen Moment ändert, kann die Abdrift von Ladungsträgern herabgesetzt werden [16)].

Da Elektrodeneffekte beim Aufbau einer HF-Entladung keine Rolle spielen, wählt man aus praktischen Erwägungen (keine Metallkatalyse) äussere Elektroden [17)]. Die HF-Glimmentladung entspricht grundsätzlich der Entladungsform der anodischen

Säule einer Gleichspannungsentladung.

Wie alle elektrisch erzeugten Plasmen zeigt die HF-Entladung ebenfalls eine statistische Zündverzögerungszeit und eine Aufbauzeit in der gleichen Grössenordnung wie die der Gleichspannungsplasmen, während die Energieaufnahme durch das Wechselfeld gegenüber dem Gleichfeld geänderten Regeln gehorcht. Im Bereich der Phasenlagen 0° und 180° der HF-Spannung geht die Zahl der Ladungsträger nicht auf Null zurück, so dass die Dichte der geladenen Teilchen lediglich zwischen einem Minimal- und einem Maximalwert oszilliert[18]. Die sekundäre Zündspannung, d.h., die Spannung zum Wiederzünden jeweils nach dem Nulldurchgang der HF-Spannung ist. so gegenüber der primären Zündspannung im Vergleich zur Niederfrequenz- (Quasi-Gleichspannungs-) entladung deutlich erniedrigt. Bei Feldstärkewerten, die im Falle einer Gleichspannungs-Entladung eine Druyvesteyn-Verteilung der Elektronengeschwindigkeit verursachen würden, erhält man bei der HF-Entladung eine Maxwell-Verteilung.

Betrachtet man den Verlauf der Zündspannung in Abhängigkeit vom Gasdruck, so beobachtet man je nach Gasart im Gebiet von 1-30 Torr ein Minimum[19] (Abb. 1). Bei Drücken unterhalb des Minimums wird die Energieübertragung unwirksamer, weil die Elektronen nur bei und nach Stössen Energie aufnehmen. Die freie Weglänge nimmt mit abnehmendem Druck aber zu, d.h., die Elektronen schwingen zwischen den Stössen mit 90° Phasenverschiebung bezogen auf die Spannungsamplitude des elektrischen Wechselfeldes. Durch Erhöhen der Feldstärke nimmt die Ionisationsrate zu, so dass Diffusions- und Rekombinationsverluste wieder ausgeglichen werden. Die Elektronen führen viele Schwingungen pro Stoss aus und zeigen damit ein charakteristisches HF-Wechselfeldverhalten.

Steigt der Druck auf Werte oberhalb des Minimums, so nimmt die freie Weglänge ab. Die mittlere Elektronenenergie ist hier praktisch unabhängig vom Druck und die Feldstärke muss umgekehrt proportional zur freien Weglänge, bzw. proportional zum Druck ansteigen. In diesem Gebiet schwingen

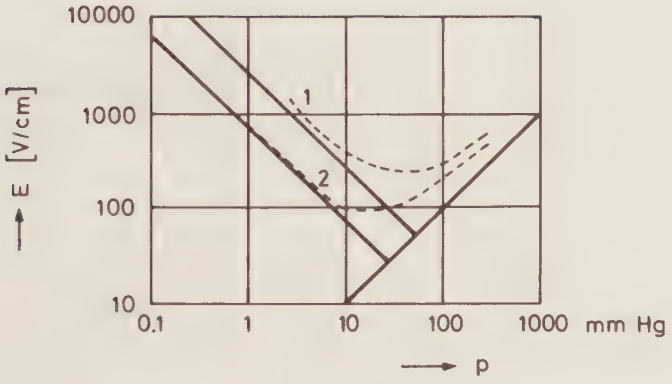


Abb. 1 Verlauf der Zündspannung eines HF-Plasmas in Abhängigkeit vom Gasdruck

die Elektronen nicht mehr frei, sondern erleiden viele Stösse pro Schwingung.

Das Minimum kommt durch Wechselwirkung zweier Variabler, der freien Weglänge und der Energieaufnahme durch die Elektronen zustande. Die Stosshäufigkeit zwischen Elektronen und Neutralteilchen ist im wesentlichen im Minimum gleich der Frequenz des äusseren HF-Feldes [19].

Die Betriebsfrequenz lag in der vorliegenden Arbeit bei allen Untersuchungen über der theoretischen Cutoff-Frequenz[14].

$$f_c = \frac{k}{d} \qquad (1)$$

k 80 MHz·cm
d Elektrodenabstand in cm

V. Plasmaimpedanz

a) Allgemeines

Als zentrale unbekannte Grösse für die Optimierung der Energieübertragung bei HF-Plasmen erwies sich die Plasmaimpedanz als der komplexe Widerstand, der den Arbeitsschwingkreis belastet. Für die genaue rechnerische Dimensionierung von Arbeitsschwingkreisen ist eine genaue Kenntnis dieser Grösse unerlässlich. Aus der Literatur sind Arbeiten zur Bestimmung der Plasmaimpedanz von Edelgas-Gleichspannungsentladungen bekannt. H. Deutsch et al.[20] leiteten für die positive Säule einer Gleichspannungs-Entladung bei mittleren Drücken (60 Torr) und niedrigen Stromstärken ein Ersatzschaltbild ab und diskutierten an Hand dessen das Stabilitätsverhalten der Entladung. Das Impedanzverhalten lässt sich nach einem Vorschlag von H. Deutsch und S. Pfau[21] aus verschiedenen Beziehungen in Form einer Differentialgleichung angeben. Die experimentelle Prüfung bestätigt die theoretisch abgeleitete Beziehung weitgehend. G. Ahsmann[22] bestimmte durch Experimente u. a. die Impedanz des Anodenfall-Gebietes einer Gleichspannungsentladung durch Differenzbildung aus der totalen Entladungsimpedanz und der Impedanz der anodischen Säule bei Edelgasen bei niedrigen Stromstärken (5-10 mA) und geringen Drücken (ca. 10 Torr). Die Ergebnisse beider Arbeiten sind nicht ohne weiteres auf HF-Plasmen übertragbar, da grundsätzliche Unterschiede z.B. in der Energieübertragung, der Ionisationsmechanismen usw. bestehen.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde für einen Arbeitsschwingkreis mit kapazitiver Fusspunktkopplung (Abb. 15), der nur nach den Resonanzbedingungen dimensioniert war, nach empirischer Annahme eines Betriebsgüte-Wertes (ca. 50) in grober Näherung der Gesamtwiderstand des belasteten Schwingkreises errechnet. Unter der weiteren Annahme eines idealen Stehwellenverhältnisses (SWR = 1,0), gleichbedeutend mit einem nichtkomplexen Wirkwert als Eingangswiderstand, ergab

sich das Übersetzungsverhältnis der Anordnung (~10). Damit lag die Grössenordnung der Bauteilwerte fest. Im praktischen Betrieb mit Stickstoffplasmen von zunächst 3 Torr und verschiedenen HF-Leistungen konnten bei induktiver Kopplung zum ersten Mal tatsächlich SWR-Werte von 1,8 und besser erreicht werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde je ein rechnerisches und ein graphisches Verfahren zur Bestimmung des Plasma-Ersatzwiderstandes entwickelt. In erster Näherung, d.h., unter Vernachlässigung der geringen induktiven und kapazitiven Anteile dieser Grösse, wird dabei der komplexe Wert durch einen rein ohmschen Widerstand ersetzt. Zur Gewinnung der Ausgangsgrössen müssen die Eigenschaften der Bauteile des verwendeten Arbeitsschwingkreises mit kapazitiver Fusspunktkopplung (Abb.2) genau bekannt sein, bzw. gemessen werden können. Der Lastwiderstand kann durch die beiden Näherungsverfahren leicht zu jedem Plasmaversuch bestimmt werden, die Anleitungen gelten für cw-Plasmen.

Bei Berücksichtigung einheitlicher Bedingungen zur Gewinnung der Ausgangswerte eignet sich der ohmsche Plasmaersatzwiderstand auch zur Klassifizierung von HF-Niederdruck-Plasmen.

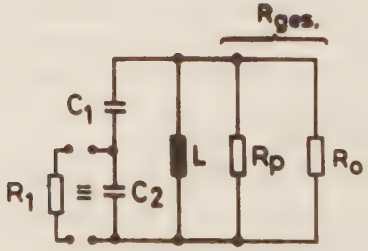


Abb. 2 Einfaches Ersatzschaltbild eines belasteten Arbeitsschwingkreises mit kapazitiver Fusspunktkopplung.

Zum besseren Verständnis der beiden Verfahren werden im folgenden die wichtigsten Grössen definiert, Abb. 2 dient zur Veranschaulichung der Zusammenhänge.

f Betriebsfrequenz (mit Digitalzähler messbar),

C_2 Eingangskapazität (mit Kapazitätsmessbrücke bestimmbar)

C_1 Resonanzkapazität (mit Kapazitätsmessbrücke bestimmbar)

R_1 Eingangswiderstand 50 Ω reell bei SWR = 1

Q_p Güte des Plasmas bei der Betriebsfrequenz

Q_o Leerlaufgüte der Spule bei der Betriebsfrequenz (mit Gütefaktor-Messbrücke bestimmbar)

L Induktivität der Spule (mit Induktivitätsmessbrücke bestimmbar)

R_p ohmscher Plasma-Ersatzwiderstand

R_o Leerlaufwiderstand des Schwingkreises

$R_{ges.}$ Parallelschaltung von R_o und R_p

Wechselstromwiderstand von C:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \qquad (2)$$

Serienschaltung von C_1 und C_2:

$$X_{C_{ges.}} = X_{C_1} + X_{C_2} \qquad (3)$$

Transformationsverhältnis:

$$\ddot{U} = \frac{C_2 + C_1}{C_2} = (1 + \frac{C_2}{C_1}) \qquad (4)$$

b) Rechnerisches Verfahren

Zur Erläuterung ist folgende Betrachtungsweise vorteilhaft: Das Netzwerk transformiert den Eingangswiderstand R_1 auf den Gesamtwiderstand $R_{ges.}$ (bzw. umgekehrt).

Erreicht man durch Variation von C_1 und C_2 bei brennendem Plasma ein ideales Stehwellenverhältnis, so wird die Plasmaimpedanz einschliesslich der Spulenverluste durch das Netzwerk an dessen vorgegebenen Eingangswiderstand transformiert. Es gilt dann für den Gesamtwiderstand des belasteten Schwingkreises.

$$R_g = R_1 \cdot \ddot{U}^2 = R_1 (1 + \frac{C_2}{C_1})^2 \qquad (5)$$

Die Betriebsgüte $Q_{ges.}$ berechnet sich jetzt zu

$$Q_{ges.} = \frac{R_g}{X_{C_{ges.}}} \qquad (6)$$

Diese Betriebsgüte besteht wiederum aus einer Parallelschaltung der Leerlaufgüte Q_o und der Plasmagüte Q_p. Es gilt also

$$Q_p = \frac{Q_{ges.} \cdot Q_o}{Q_o - Q_{ges.}} \qquad (7)$$

Die Leerlaufgüte des Schwingkreises kann in guter Näherung gleich der Spulengüte gesetzt werden, da die Güte der keramischen Kondensatoren (C_1, C_2) im Bereich $Q > 3 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^3$ und die Güten der Kapazitäten mit Luftdielektrikum bei $Q > 8 \cdot 10^3 - 10^4$ liegen.

Für den Plasmawiderstand ergibt sich dann

$$R_p = X_{C_{ges.}} \cdot Q_p \qquad (8)$$

Setzt man die Gleichungen (2-7) in die Beziehung (8) ein, so erhält man die nachstehende Beziehung (9), die nur noch bekannte, durch Messung zu ermittelnde Grössen enthält.

$$R_p = \frac{R_1 \cdot \ddot{U}^2 \cdot Q_o}{Q_o - \frac{R_1 \cdot \ddot{U}^2}{X_{C_{ges.}}}} = \frac{R_1 (1 + \frac{C_2}{C_1})^2 \cdot Q_o}{Q_o - \frac{R_1 (1 + \frac{C_2}{C_1})^2}{\frac{1}{2\pi f} (\frac{C_1 + C_2}{C_1 \cdot C_2})}} \qquad (9)$$

Dabei sind:

$X_{C\ ges.}$ Summe der kapazitiven Widerstände von C_1 und C_2

C_2 Eingangskapazität in F

C_1 Resonanzkapazität in F

R_1 Eingangswiderstand in Ω

Q_o Leerlaufgüte der Spule

f Betriebsfrequenz in Hz

ü Transformationsverhältnis (4)

Streng genommen gilt die Beziehung (5) nur unter der Bedingung $R_1 \geq \frac{10}{\omega C_1}$ [23]. Für eine genaue Bestimmung muss die Parallelschaltung aus C_2 und R_1 in eine Serienschaltung umgerechnet werden nach den Beziehungen [24]

$$R_S \sim \frac{G_p}{(2\pi f \cdot C_p)^2} \quad (10) \quad \text{und} \quad C_S \sim C_p \quad (11) \quad \text{für } Q_C \gg 1$$

Dabei ist G_p der Leitwert des Eingangswiderstandes R_1 im Resonanzfall, C_p ist die Parallel-Kapazität (hier also C_2), R_s ist der Ersatz-Serienwiderstand für R_1, und C_s die Ersatz-Serienkapazität. Berücksichtigt man die Beziehungen (10,11), so erniedrigen sich die Werte für R_p um weniger als 0,5 %.

c) Graphische Methode

Aus der Wechselstromtechnik ist das Verfahren der geometrischen Addition von Spannungen, Strömen, Wirkwiderständen und komplexen Widerständen, Leitwerten und komplexen Leitwerten -oft zur Ermittlung von Phasenverschiebungen, Verlust- bzw. Gütefaktoren- in Form von Zeigerbildern bekannt. In der Leitungstheorie, einem Teilgebiet der HF-Technik, finden besondere Vektordiagramme Verwendung, die das oft umständliche und zeitraubende Rechnen mit komplexen Grössen erübrigen. Die Darstellungen von Meinke [25],

Buschbeck[26], Smith[27] und Charter[26] haben wegen ihrer universellen Anwendbarkeit die relativ grösste Verbreitung gefunden. Da sich die Leitungstheorie wegen ihres abstrakten Charakters nicht allzu grosser Beliebtheit erfreut, ist der Anwenderkreis dieser Diagramme klein geblieben.

Im Verlauf der eigenen Untersuchungen erwies sich das Diagramm von P.H. Smith zur Ermittlung der Plasmaimpedanz als sehr geeignet. Es stellt die Variablen mit Hilfe von Einheitskoordinaten dar und gehört damit zu den Leitungsdiagrammen 2. Art. Bezüglich der Grundlagen und Ableitung sei auf die Originalliteratur verwiesen[27]. Da im vorliegenden Fall immer ein grosses Transformationsverhältnis auftritt (kleinster und grösster Widerstand unterscheiden sich um den Faktor 100-1000), empfiehlt sich die Verwendung der DIN A 3 Diagramme oder zusätzliche Ausschnittsvergrösserungen zur Erhöhung der Genauigkeit. Für die Normierung erwiesen sich Faktoren von 50-150 als brauchbar. Zur weiteren Erhöhung der Genauigkeit wurden auch Zwischennormierungen vorteilhaft erprobt. Die Ausgangsgrössen von graphischem und rechnerischem Verfahren entsprechen sich, die Kapazitätswerte müssen durch ihre Wechselstromwiderstände ausgedrückt werden. Bei den folgenden Erläuterungen werden die Grundlagen der Wechselstromtechnik vorausgesetzt. Das Verfahren wird anhand eines Beispiels erläutert (siehe dazu Abb. X und auch[27].

1) Parallelschaltung von R_1 und C_2

Zweckmässigerweise wird mit dem Transformationsablauf im Leitwertdiagramm begonnen. Der normierte Leitwert von R_1 liegt auf einer Linie konstanten Realteils, einem Kreis mit Mittelpunkt auf der Horizontalachse $\frac{R}{Z}$. Er schneidet diese Achse in den Punkten ∞ (rechts) und G_1. Dieser Kreis konstanten Leitwertes wird im oberen rechten Teil des

Diagramms, der positiven Leitwertebene, mit einer Ortskurve konstantem Imaginärteils, hier des kapazitiven Blindleitwertes Y_2 zum Schnitt gebracht. Diese Ortskurve hat die Horizontalachse im Punkt unendlich als Tangente. Der Schnittpunkt (A) entspricht dem normierten Leitwert der Parallelschaltung von R_1 und X_C . Nun wandelt man die Parallelschaltung in eine Serienschaltung um, indem man ins Widerstandsdiagramm "springt". Durch eine 180^o-Operation, d.h., durch Spiegelung des Schnittpunktes am Punkt 1 (Zentrum des Diagrammes) erhält man im linken unteren Quadranten den normierten komplexen Widerstand der obigen Parallelschaltung.

2) Serienschaltung von C_1

Auf einem Kreis konstanten Wirk-Widerstands mit Mittelpunkt und Schnittpunkt auf der Horizontalachse $\frac{R}{Z}$ wird X_C im Gegenuhrzeigersinn zum komplexen Parallelwiderstand addiert. So erhält man den gewünschten komplexen Serienwiderstand $X_{C\ ges}$ durch Addition der komplexen Widerstände (B). Hier schliesst sich zweckmässigerweise wieder eine 180^o-Spiegelung an (Sprung ins Leitwertdiagramm), so dass in der oberen Diagrammhälfte der komplexe Leitwert der Serienschaltung erhalten wird (Punkt C).

3) Resonanzbedingung

Um den ohmschen Resonanzleitwert zu erhalten, kompensiert man den erhaltenen komplexen (weitgehend kapazitiven) Leitwert durch Parallelschalten eines entsprechenden induktiven Leitwerts. Im Smith-Diagramm bedeutet das eine Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn auf dem durch den Punkt C gehenden Kreis mit $\frac{X}{Z}$ = const. bis zum Schnitt mit der Horizontalachse $\frac{R}{Z}$. Dieser neue Schnittpunkt (D) entspricht dem normierten Leitwert G_g. des Gesamt-Lastwiderstandes. Durch eine weitere 180^o-Operation (Sprung ins Widerstandsdiagramm)

ergibt sich auf der $\frac{R}{Z}$ - Achse der gesuchte Lastwiderstand R_{ges} (Punkt E).

Bei kleinen Diagrammformaten liegt der Lastwiderstand in einem Gebiet mit spärlicher Rasterung und daher schlechtem Auflösungsvermögen. Hier überträgt man den erhaltenen Wert unter Maßstabs-Vergleich in eine vergrösserte Darstellung des Smith-Diagramms [27] für den Bereich $\frac{R}{Z} \to \infty$ und erhält noch völlig ausreichende Genauigkeit für $R_{ges.}$.

4) Auswertung

Die Plasmaimpedanz berechnet sich im folgenden aus dem kapazitiven Widerstand $X_{C\ ges.}$ und dem entnormierten Gesamt-Lastwiderstand $R_{ges.}$, sowie der Leerlaufgüte der Spule Q_o nach der einfachen Beziehung

$$R_p = \frac{R_{ges.} \cdot Q_o}{Q_o - \frac{R_{ges.}}{X_{C\,ges.}}} \qquad (12)$$

Definiert man den (ohmschen) Resonanzwiderstand des unbelasteten Schwingkreises zu

$$R_o = Q_o \cdot X_{C\,ges.} \qquad (13)$$

und stellt die Gleichung um, so erhält man

$$\frac{1}{R_{ges.}} = \frac{1}{R_o} + \frac{1}{R_p} \qquad (14)$$

Dies ist der mathematische Ausdruck für die aus der Abb. 2 ersichtliche Annahme, dass sich der Gesamtwiderstand des belasteten Schwingkreises $R_{ges.}$ in erster Näherung aus einer Parallelschaltung des Leerlaufwiderstandes R_o und des Plasmawiderstandes R_p ergibt.

Die Transformationsoperationen sind im Smith-Diagramm (Abb. X) wiedergegeben.

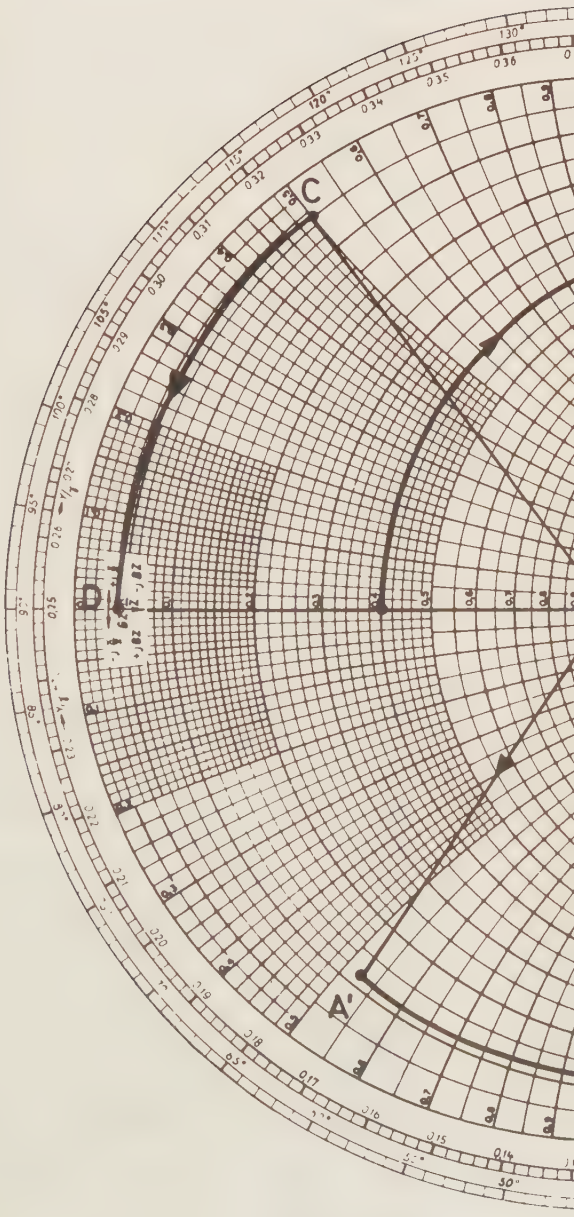


Abb. X Smith – Diagramm

d) Experimentelle Ergebnisse

In mehreren Versuchsreihen wurde der Plasmawiderstand in Abhängigkeit von der HF-Leistung für verschiedene Gase und unterschiedliche Drücke bestimmt (induktive Einkopplung). Dabei ergaben sich die Diagramme in den Abbildungen 3,4 und 5.

Mit zunehmender HF-Energie nimmt der Plasmawiderstand bei CO, N_2 und H_2 mit gleicher negativen Steigung ab. Erwartungsgemäss liegt $R_p = f(P_{HF})$ für den starken Elektronenfänger CO im ganzen Kurvenverlauf höher als R_p-N_2, letzteres wiederum höher als R_p-H_2. Hier folgt der Gang des Plasmawiderstandes den theoretischen Erwartungen.

Betrachtet man bei einem Gas wieder $R_p = f(P_{HF})$, bei verschiedenen Drücken als Parameter (Abb. 6,7,8), so zeigt sich auch hier der zu erwartende Verlauf, der Plasmawiderstand nimmt mit steigendem Druck zu.

e) Bestimmung der Elektronendichte

Mit Hilfe der R_p-Werte konnte über einfache Beziehungen auf die HF-Spannung an den Koppelelektroden, auf den Effektivstrom durch das Plasma und damit auf die Elektronendichte im Plasma geschlossen werden. Dies wird im folgenden erläutert:

Die HF-Spannung U_1 am Eingang des Arbeitsschwingkreises erhält man aus den Beziehungen $P_{HF} = U_1 \cdot I_1$ und $U_1 = R_1 \cdot I_1$ zu $U_1 = \sqrt{R_1 \cdot P_{HF}}$ (15). Dabei soll wieder SWR→1 sein, R_1 soll also keine Blindanteile haben. Die Spannung U_2 parallel zum Schwingkreis ist dann $U_2 = U_1 \cdot ü$ (16). Berechnet man in einer Messreihe über das Ohm'sche Gesetz den Effektivstrom durch das Plasma, so steigt dieser -wie zu erwarten- mit zunehmender Leistung an (Abb. 9). Zur über-

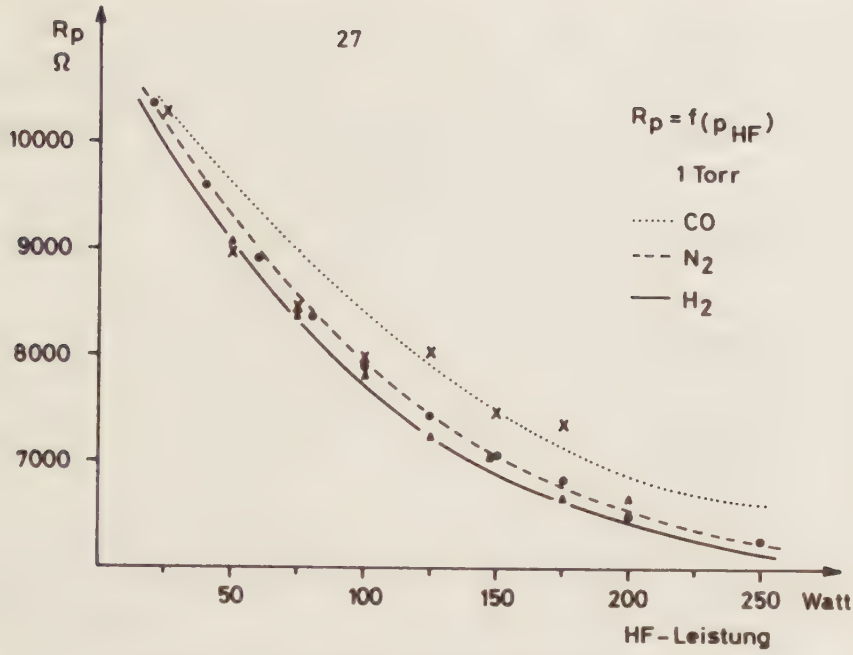


Abb. 3 $R_p = f(P_{HF})$, 1 Torr Gasdruck

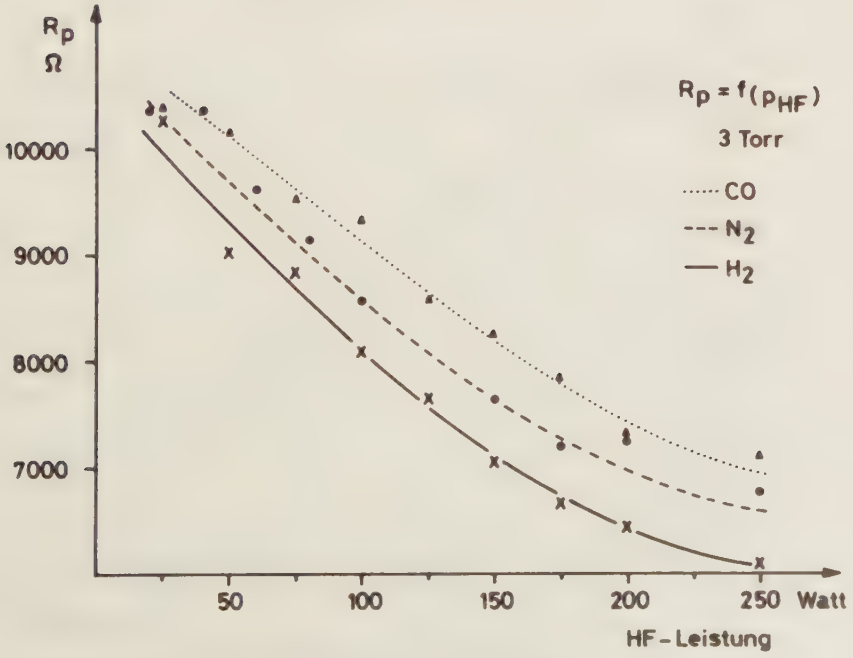


Abb. 4 $R_p = f(P_{HF})$, 3 Torr Gasdruck

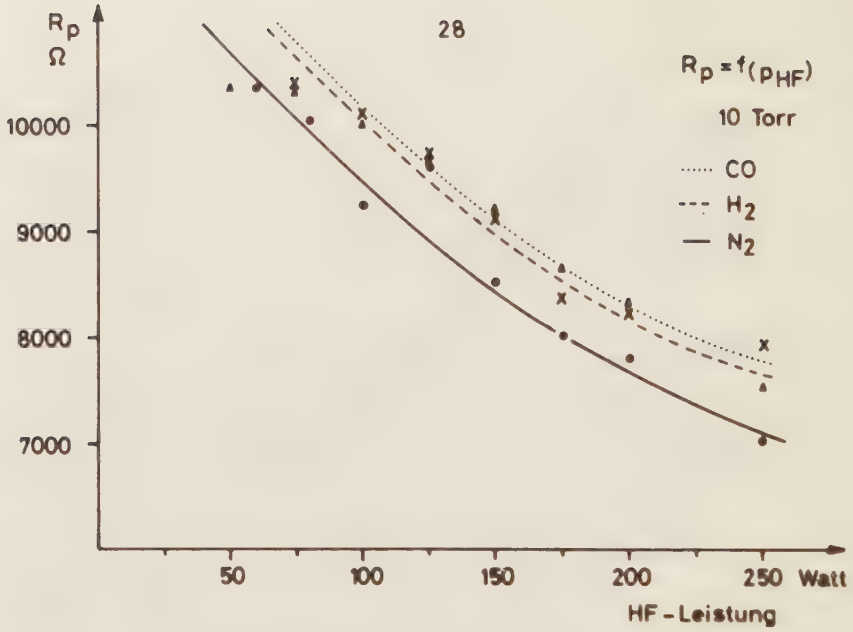


Abb. 5 $R_p = f(P_{HF})$, 10 Torr Gasdruck

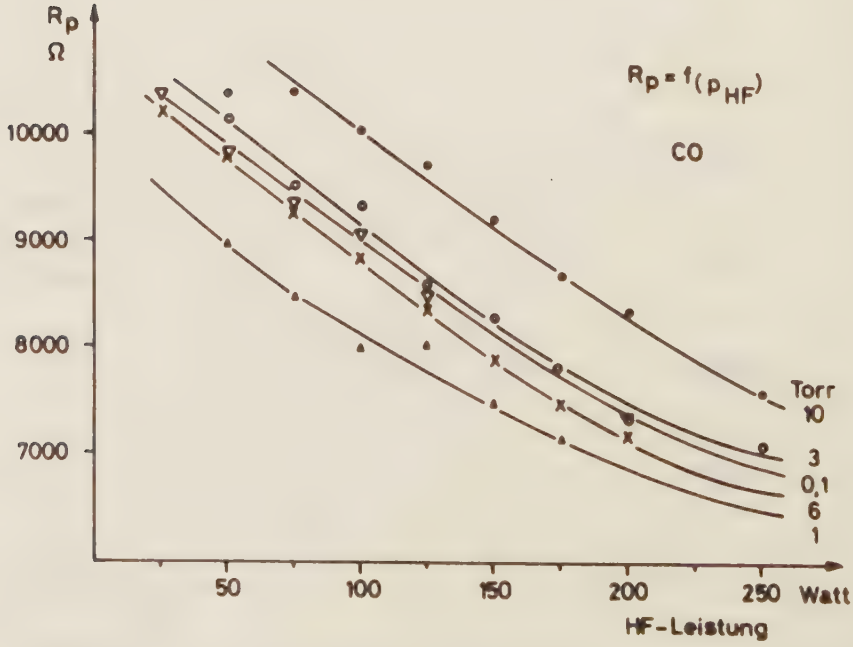


Abb. 6 $R_p = f(P_{HF})$, Kohlenmonoxid bei verschiedenen Drücken

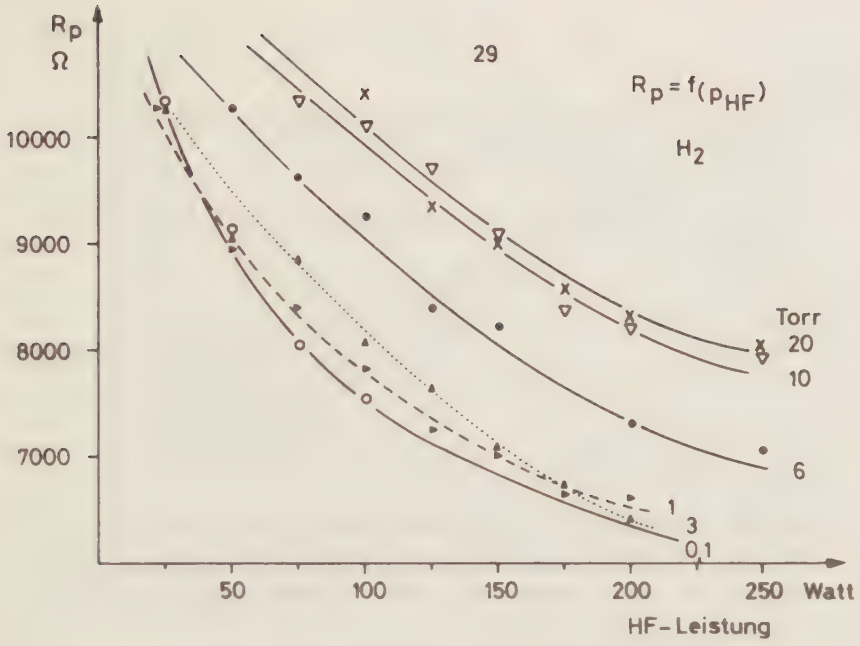


Abb. 7 $R_p = f(P_{HF})$, Wasserstoff bei verschiedenen Drücken

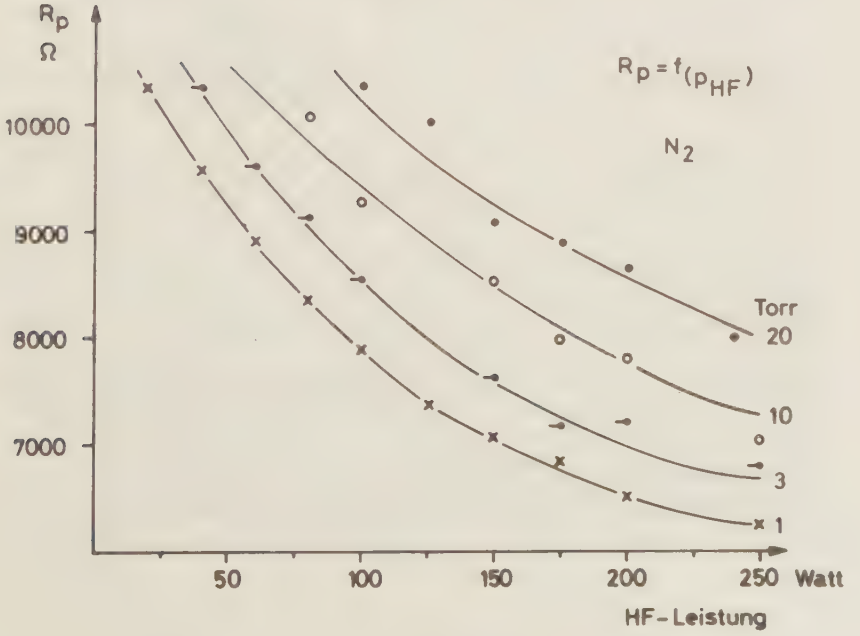


Abb. 8 $R_p = f(P_{HF})$, Stickstoff bei verschiedenen Drücken

schlägigen Bestimmung der Elektronendichte wurde der folgende Ansatz verwendet:

Der elektrische Strom in einem Leiter ist allgemein definiert als [)]:

$$I = q \cdot v \cdot e \cdot (n^{+} + n^{-}) \quad (17)$$

q Rohrquerschnitt
v Elektronengeschwindigkeit
n Teilchendichte
e Elementarladung

Da die positiven und negativen Ionen auf Grund ihrer Trägheit zum Ladungstransport nur in sehr geringem Maße beitragen, kann deren Anteil hier vernachlässigt werden. Für das Plasma gilt dann

$$I_p = q \cdot v_{Dr} \cdot e \cdot n_e \quad (18)$$

n_e Elektronendichte
I_p Effektivstrom durch das Plasma
v_{Dr} Driftgeschwindigkeit der Elektronen

Für ein Beispiel aus einer der vorstehenden Messreihen (Abb. 6,9) Kohlenmonoxid erhält man

P_{HF} = 200 W, R_p (3 Torr) = 7,3 kΩ , U_2 = 1131 V, I_p = 154 mA

Der Rohrquerschnitt lag hier bei $q \sim 1{,}3\ cm^2$.

Unter Annahme einer Driftgeschwindigkeit von $v_{Dr} \sim 10^7$ cm/sec [28)] ergibt sich dann mit (18) eine Elektronendichte von

$$n_e = \frac{I_p}{q \cdot v_{Dr} \cdot e} \sim \frac{0{,}154}{1{,}3 \cdot 10^7 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}} \left[\frac{C \cdot sec}{sec \cdot cm^2 \cdot cm \cdot C} \right]$$

$$\sim 7{,}4\ 10^{10}/cm^3.$$

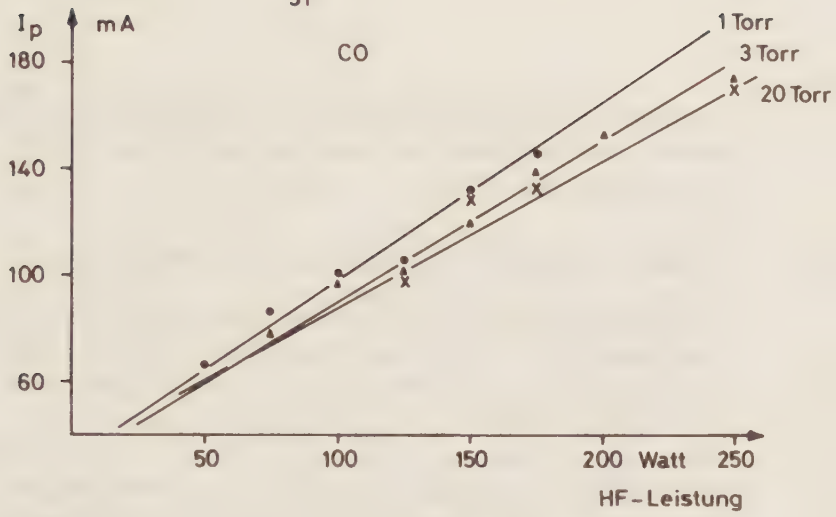


Abb. 9 $I_p = f(P_{HF})$, Kohlenmonoxid bei verschiedenen Drücken

Für ein Wasserstoffplasma ergibt sich unter den gleichen Ausgangsbedingungen eine etwas höhere Elektronendichte ($10^{11}/cm^3$). Die an einem vergleichbaren, kapazitiv erzeugten Plasma gewonnenen Werte liegen etwa 10-15 % niedriger als die entsprechenden Werte einer induktiv erzeugten Entladung.

G. Janzen und H. Suhr et al [6] führten mit Hilfe einer genauen Mikrowellenmethode Elektronendichtebestimmungen bei verschiedenen Gasen in 50 Hz-Hochspannungsplasmen durch. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den oben erwähnten Werten überein. Parallel durchgeführte, noch nicht veröffentliche Messungen an HF-Plasmen im Leistungs-Bereich bis 250 W mit dieser Mikrowellenmethode ergaben ebenfalls eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den obigen Rechenwerten. Das von G. Janzen [29] ausgearbeitete Mikrowellenverfahren zur Bestimmung der Elektronendichte lässt sehr viel genauere Messungen zu, als die beschriebene eigene

Methode. Letztere kann trotzdem mit relativ geringem Aufwand zur Gewinnung von qualitativen Vergleichswerten herangezogen werden.

f) Kritische Betrachtungen zur Bestimmung von R_p.

Das Messverfahren und die anschliessende rechnerische oder graphische Auswertung ergibt immer die gekoppelte Plasmaimpedanz, d.h., den R_p-Wert unter Annahme eines idealen Kopplungsfaktors. Diese Verfahrensweise ist sowohl dann am meisten berechtigt, wenn z.B. bei induktiver Energieübertragung die Spule das Reaktionsrohr dicht umschliesst, d.h., wenn der Rohrquerschnitt nur unwesentlich kleiner als der Spulenquerschnitt ist. Da diese Voraussetzungen bei dem vorerwähnten Versuch erfüllt waren, ergab sich die Elektronendichte in der richtigen Grössenanordnung. Mit zunehmender Entfernung der Elektroden von der Wand des Reaktionsrohrs wird der Kopplungsfaktor abnehmen und dadurch höhere Plasmaimpedanz vortäuschen. Im gleichen Mass nimmt auch der Fehler einer sich anschliessenden Elektronendichte-Bestimmung zu. Systematische Fehlerbestimmungen an Hand von Messreihen sind noch nicht durchgeführt worden.

Verändert man die Spulenabmessungen innerhalb der Resonanzbedingung, so werden bei übereinstimmenden übrigen Parametern (z.B. Gasart, Druck, Leistung) bei induktiver Einkopplung Spulen mit gleichem Formfaktor (Vernältnis Durchmesser/Länge) identische R_p-Werte ergeben. Nach Definition ähnlicher Formfaktoren für kapazitive Elektrodenanordnungen können diese Ergebnisse auch auf diese Art der Energieeinkopplung übertragen werden. Eine umfassende Bearbeitung dieses Problemkreises steht noch aus, sie würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Die Resultate sind für einen genauen Vergleich verschiedener und unterschiedlich erzeugter Plasmen unerlässlich.

Für eine festgelegte experimentelle Anordnung ist mit Hilfe des Plasmawiderstandes eine Aussage über die Elektro-

nendichte von Plasmen verschiedener Gase bei unterschiedlichen Drücken und Leistungen möglich.

g) Blindanteile des HF-Plasmas

In den Ansätzen zur Bestimmung der R_p-Werte waren Blindanteile willkürlich vernachlässigt worden. Um einen Hinweis auf die Grössenordnung dieser komplexen Lastanteile zu erhalten, wurden die Diagramme $X_{C\ ges.} = f(P_{HF})$ (Abb. 10, 11) aufgestellt.

Mit zunehmender HF-Leistung, d.h., abnehmender Plasmaimpedanz und letzten Endes zunehmender Elektronendichte fällt die wirksame äussere Kreiskapazität (C_1 in Serie mit C_2) ab. Da man die Resonanzfrequenz konstant hält, kann

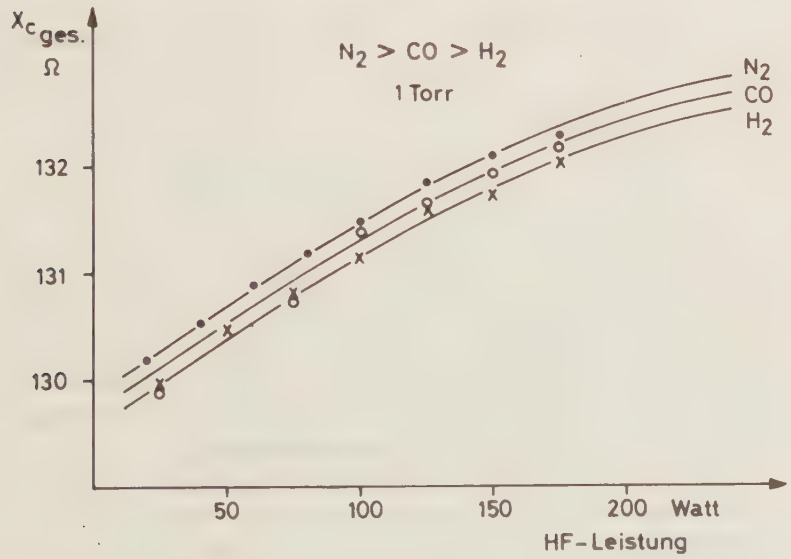


Abb. 10 $X_{C\ ges.} = f(P_{HF})$ für verschiedene Gase

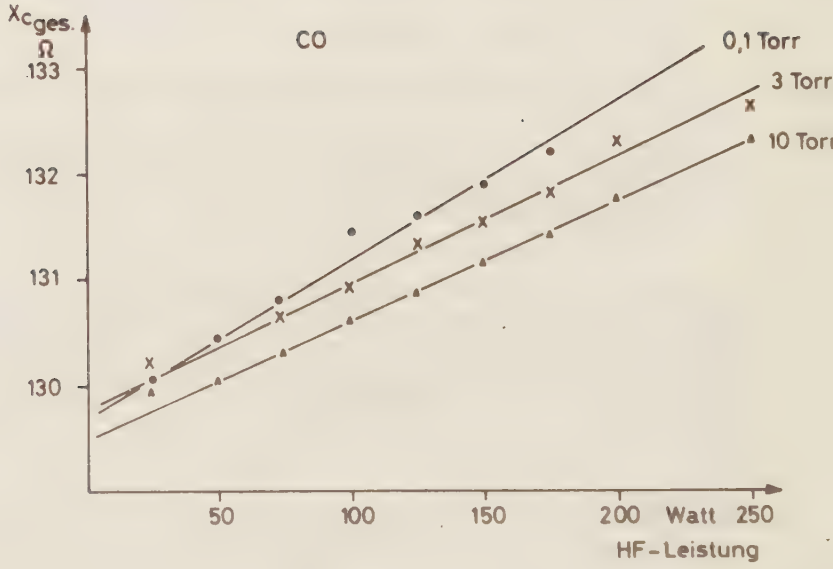


Abb. 11 $X_{C\ ges.} = f(P_{HF})$ für Kohlenmonoxid bei verschiedenen Drücken

dies bei induktiver Einkopplung bedeuten, dass die wirksame Kreisinduktivität durch Erhöhung der relativen Permeabilität μ ansteigt. Denkt man an die Ähnlichkeit zur Energieübertragung bei axialen Ringelektroden, so kann die Zunahme von $X_{C\ ges.}$ auch mit der Vergrösserung der Dielektrizitätskonstante ϵ zusammenhängen.

Eine Erhöhung von μ bedeutet elektrisch das Einfügen einer zusätzlichen Serieninduktivität L' in den Parallelschwingkreis (12 a), ein Steigen von ϵ ist gleichbedeutend mit dem Anfügen einer zusätzlichen Kapazität C' parallel zum Schwingkreis (12 b). Genauso ist ein Zusammenwirken beider Faktoren möglich (12 c).

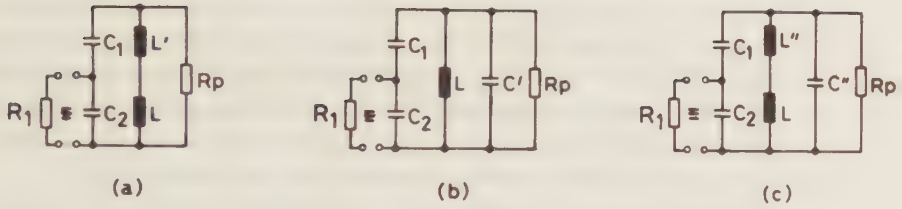


Abb. 12 Vereinfachte Ersatzschaltbilder zur Veranschaulichung der Blindanteile der Plasmaimpedanz

Die Ersatzschaltbilder zur Beschreibung der Blindanteile des Plasmas sollen nur als Beispiel gelten. Wenn man an die Äquivalenz zusammengehöriger Serien- und Parallelschaltungen denkt, sind noch viele andere Anordnungen zur Illustration der beobachteten Verhältnisse möglich.

Bei einem Vergleich der Kurvenformen (ohne Abb.) $X_{C\ ges} = f(P_{HF})$ für induktive Einkopplung (Spule) und kapazitive Einkopplung mit axialen Ringelektroden bei gleichem Formfaktor ergaben sich innerhalb der Messgenauigkeit identische Werte. Das ist eine Folge der weitgehenden Analogie in der Energieübertragung beider Koppelanordnungen und weist daraufhin, dass die Zunahme von $X_{C\ ges.}$ mit der HF-Leistung zum grössten Teil auf eine Erhöhung von ε zurückzuführen ist.

VI. Der Arbeitsschwingkreis

In der Plasmaliteratur existieren bis jetzt keine Angaben über die Dimensionierung geeigneter Netzwerke zur Übertragung der HF-Energie auf das Plasma. Dies rührt vermutlich daher, dass nur wenige Plasmachemiker auf ausreichend fundierte, eigene Kenntnisse in der Elektronik bzw. HF-Technik zurückgreifen können und, dass die interdisziplinäre Kommunikation in den Naturwissenschaften nicht ausreicht.

Nach eigenem intensiven Studium der Grundlagen und einschlägigen Sondergebieten der HF-Technik wurden bei der Berechnung, dem Aufbau und der praktischen Anwendung von Koppelnetzwerken systematisch Erfahrungen gesammelt. Im folgenden werden die Ergebnisse im Verlauf der vorliegenden Arbeit d.h., die für den Plasmachemiker wichtigen Kriterien für die Dimensionierung und das Verständnis der Funktion von Arbeitsschwingkreisen zusammengefasst dargestellt.

Besteht der Arbeitswiderstand der Leistungsstufe des HF-Generators aus einem Parallelresonanzkreis, so kann zur Plasmaerzeugung das Reaktionsrohr in der Achse der Zylinderspule liegen. Zur kapazitiven Einkopplung können die Elektroden über möglichst kurze, freitragende Leitungen mit den Spulenenden verbunden werden. Für praktische Arbeiten sind diese Anordnungen nur dann sinnvoll, wenn die Koppel-Bauteile neben der Hochfrequenz nicht auch noch die Betriebs-Gleichspannung der Endröhre führen. Diese kann je nach Ausgangsleistung und Röhrentyp mehrere kV betragen, wobei Stromstärken bis zu 0,5 A zur Verfügung stehen. Sie bedeutet eine vermeidbare Gefährdung des Experimentierenden. Auf jeden Fall sollte die Hoch-Gleichspannung über eine HF-Drossel eingespeist werden und vom Resonanzkreis kapazitiv abgetrennt sein.

Transistor-Leistungsstufen arbeiten im Vergleich zu den Röhrenverstärkern mit niedrigen Betriebsspannungen (< 80 V) und hohen Betriebsströmen (mehrere A). Die Spannungsüberhöhung im Kollektorschwingkreis erreicht hier selten Werte in

der Grössenordnung der Plasmazündspannung, so dass eine direkte Plasmaerzeugung (siehe oben) nicht gebräuchlich ist. Die niedrigen Betriebsgleichspannungen sind hier kaum gefährlich.

Bei der Energieübertragung unmittelbar in der HF-Leistungsstufe entfallen zusätzliche Anpassungsglieder, d.h., das Plasma bedämpft den Arbeitsschwingkreis des aktiven Bauteils. Die Wirk- und Blindanteile der Plasmaimpedanz wirken über den Arbeitsschwingkreis unmittelbar auf den Arbeitspunkt der Endröhre. Angaben über die dem Plasma zugeführte Leistung sind hier nur nach vorheriger Aufnahme von Eichkurven mit bekannten Lastwiderständen möglich. Die enge Nachbarschaft von Glasapparatur und meistens recht grossem Sender behindert ein übersichtliches, einfaches und damit sicheres Arbeiten.

Wesentlich handlicher und bequemer ist das Arbeiten mit einem separaten Arbeitsschwingkreis, der über eine angepasste Speiseleitung mit dem Sender verbunden ist. McTaggart [30] beschreibt eine Ausführung, bei der die HF-Energie senderseitig induktiv in eine Speiseleitung ausgekoppelt wird. Plasmaseitig findet sich eine Koppelspule, die den eigentlichen Arbeitsschwingkreis, einen Parallelresonanzkreis, speist. Genauere Angaben über Transformationsverhältnisse bzw. Dimensionierungsgrundlagen fehlen ebenso, wie Angaben über Leitungs- und Koppelverluste.

In der HF-Technik trifft man auf eine ähnlich gelagerte Problematik bei der Kopplung zweier aufeinanderfolgender HF-Verstärkerstufen (interstage-coupling), der optimierten Ankopplung einer Antenne (Last) an einen Sender bzw., allgemein ausgedrückt, beim Entwurf von Netzwerken zur Impedanztransformation [31) 32)]. Die unmittelbare Übertragung der Ergebnisse der HF-Technik auf Plasmaanwendungen ist nur begrenzt möglich, da hier -wie später gezeigt wird- die Realisierung ungewöhnlich hoher Transformationsverhältnisse erforderlich wird, die wiederum nur von einer begrenzten Zahl der "Matching-Networks" ohne grosse elektrische Verluste geleistet werden

kann. Oft steht auch die optimale Transformation durch ein Netzwerk im Gegensatz zur Handlichkeit der realisierten Schaltung.

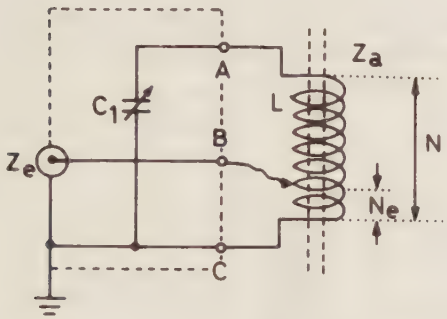
In jedem Fall muss die HF-Leistungsstufe ein Anpassungsnetzwerk enthalten, das bei allen Ausgangsleistungen eine Transformation des jeweiligen Röhrenarbeitswiderstandes (einige kΩ) bzw. des Transistorarbeitswiderstandes (einige Ω) auf die Kabelimpedanz (üblicherweise 50Ω) erlaubt. Über das HF-Kabel [33] und den Durchgangsleistungsmesser fliesst die Energie zum Eingang des Arbeitsschwingkreises, der wiederum eine Anpassung an die Plasmalast vornehmen muss. Stimmen der Quellwiderstand des Generators, die Kabelimpedanz, die Impedanz der zwischengeschalteten Messanordnungen und der Eingangswiderstand des Arbeitsschwingkreises überein, so erfolgt die Energieübertragung vom Sender zum Arbeitsschwingkreis optimal, d.h., mit den geringst möglichen Verlusten. Dies gilt nur, wenn man die Kabeldämpfung vernachlässigt, bzw. als unveränderliche Grösse betrachtet, was hier zulässig ist. Die übertragene Leistung kann sehr genau mit einem Durchgangsleistungsmessgerät gestimmt werden, so dass die Beurteilung des Wirkungsgrades einer Plasmareaktion erleichtert wird.

Im folgenden sind einige Typen der Arbeitsschwingkreise beschrieben, die sich im Verlauf der eigenen Untersuchungen nach praktischer Erprobung als geeignet erwiesen haben. Zur ausführlicheren Information über die Grundlagen der HF-Technik sei auf die Literatur verwiesen [31) 32) 34)].

a) Parallel-Schwingkreis mit induktiver Fusspunktkopplung (Abb.13)

Diese Anordnung wurde nur für induktive Energieeinkopplung im Plasma geprüft. Die Auswahl der Schwingkreisbauteile innerhalb des Geltungsbereichs der Resonanzbedingung wird durch Gütebetrachtungen eingeschränkt. Der günstigste Einkoppelpunkt an der Spule lässt sich nach der Beziehung (19) nur

näherungsweise berechnen, da der Kopplungsfaktor (ca. 0,7-0,9) nicht berücksichtigt wurde.



$$N_e = \frac{N}{\sqrt{\frac{Z_a}{Z_e}}} \qquad (19)$$

N = Windungszahl
I = Impedanz

Abb.13 Parallel-Schwingkreis mit induktiver Fusspunktkopplung

In der Praxis erweist sich manchmal die Verwirklichung der errechneten Anhaltswerte für den Einkoppelpunkt als ungeeignet. Dies hat einen praktischen Grund: Üblicherweise ist der Drehkondensator C_1 zusammen mit der Eingangsbuchse und den drei Isolatoren A, B und C auf einem Metallchassis befestigt. Da je nach gewünschter räumlicher Plasmaausdehnung Spulen mit verschiedenen Windungszahlen verwendet werden, ergeben sich unterschiedliche Anschlusspunkte für die Einkopplung. Zur übersichtlichen Handhabung des Schwingkreises mit der Glasapparatur sollten die Anschlüsse der Spule auf einer Seite liegen und, um unnötige HF-Abstrahlung zu vermeiden, möglichst kurz sein. Liegt nun der errechnete Einkoppelpunkt B nicht auf der Seite der Spulenanschlüsse A und C, so kann ein Kompromiss zwischen optimaler praktischer Handhabung und optimaler Anpassung geschlossen werden, wobei aber besonders bei Spulen mit geringen Windungszahlen schnell ein hohes

Stehwellenverhältnis erreicht wird. Zugunsten einer optimalen praktischen Handhabung wird also manchmal auf optimale elektrische Anpassung verzichtet, indem die der Rechnung am nächsten kommende Spulenanzapfung auf der Anschluss-Seite A, C gewählt wird. Schafft man durch einen weiteren Drehkondensator C_2 eine begrenzte Abgleichmöglichkeit für Z_e, so kann jede Spule den praktischen und elektrischen Erfordernissen angepasst werden (Abb.14).

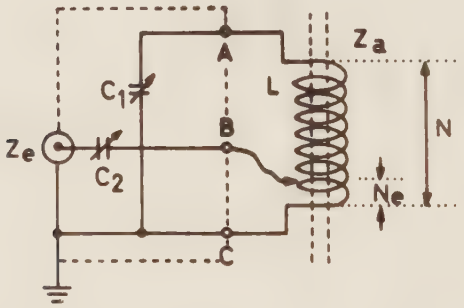
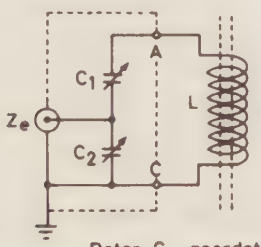


Abb.14 Parallel-Schwingkreis mit induktiver Fusspunktkopplung mit zusätzlicher Abgleichmöglichkeit

Durch die Fusspunkteinkopplung an der Spule kann die hochfrequente Eingangsspannung auf Werte von einigen kV transformiert werden. Um auf jeden Fall die Zündspannung der Glimmentladung zu erreichen, darf der Einkoppelpunkt nicht beliebig weit vom "kalten" Spulenende entfernt liegen. Die nach den Kriterien der Anpassung berechnete Kopplung ist unter diesen Gesichtspunkten eventuell zu korrigieren.

b) Parallel-Schwingkreis mit kapazitiver Fusspunktkopplung (Abb.15)

Bei dieser Anordnung ist von praktischer Bedeutung, dass der Arbeitsschwingkreis nur zwei Anschlüsse für die Spule aufweist. Anpassungsfehler (Übergangswiderstände) infolge Korrosion treten dementsprechend weniger auf, das Aufsuchen und Fixieren einer günstigen Einkopplung an der Spule entfällt, die Handhabung der Spule ist also erleichtert. Die Transformationsschaltung wird üblicherweise in der Empfängertechnik (Bandfilter) verwendet. Es hat sich gezeigt, dass sich das Netzwerk auch bei Bedämpfung durch ein Plasma mit guter Genauigkeit nach den in der Abb.15 angegebenen Formeln dimensionieren lässt [31].



$$\frac{C_2}{C_1} = \sqrt{\frac{Q_L \cdot X_L}{Z_e}} - 1 \qquad (20)$$

$$C_S = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \qquad (21)$$

$$X_L = |X_{C_1}| + |X_{C_2}| \qquad (22)$$

$$\ddot{U} = \left(\frac{C_2}{C_1} + 1\right) \qquad (23)$$

Abb.15 Parallel-Schwingkreis mit kapazitiver Fusspunktkopplung

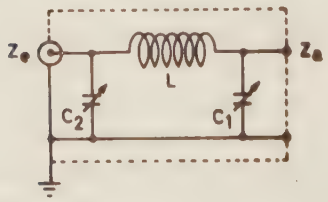
Zuerst wählt man je nach Anwendungsfall eine passende Spule, misst deren Induktivität und Güte und berechnet ihren induktiven Widerstand. Dieser ist im Resonanzfall betragsgleich der Summe der kapazitiven Widerstände der Teilkapazitäten C_1 und C_2 (Gl.22). Die resultierende Gesamtkapazität C_s, eingesetzt in die Gleichung 20, ergibt mit dem Kapazitätsverhältnis aus Gl.23 die Werte für C_1 und C_2.

Im praktischen Aufbau sind C_1 und C_2 in einem Abschirmgehäuse untergebracht und über Feintriebe zu bedienen. Der Anschluss A von C_1 ist wie auch der Massekontakt an je einen keramischen Stützisolator ausgeführt. Bei kapazitiver Einkopplung der Energie ins Plasma (Elektroden elektrisch parallel zu den Spulenenden) ist zu berücksichtigen, dass sich dielektrische Faktoren des Plasmas etwas stärker auf die Resonanzfrequenz der Anordnung und damit auf die Resonanzüberhöhung der HF-Spannung und die Anpassung auswirken, als beim π-Filter (Abb.16). Bei diesem liegt die Koppelkapazität nur zu einem Teil der Resonanzkapazität parallel, die Beeinflussung durch das Plasma ist dementsprechend etwas geringer. In Anlehnung an diese Erwägungen wären die Koppelelektroden parallel zu C_1 zu schalten.

Die an C_2 auftretende HF-Spannung bleibt bei Z_e-Werten von 50Ω und im Plasma üblichen Leistungspegeln weit unterhalb der erforderlichen Zündspannung (Richtwert je nach Druck 500 - 2000 V, 200 W an 50Ω ≙ 100 V_{eff} = 141 V_s). Aus diesem Grund führt eine kapazitive Ankopplung parallel zu C_2 nicht zum Zünden.

c) Collins-Filter für kapazitive Plasmaerzeugung (Abb.16)

Das Netzwerk ist für Aufwärts- und Abwärts-Transformationen geeignet und passt damit für alle Anwendungsfälle der kapazitiven Einkopplung. Für die Aufwärtstransformation bei Plasmaanwendungen wird das Filter nach den Regeln in Abb.16 dimensioniert [31].



$$X_{C_1} = \frac{Z_a}{Q_L} \qquad (2$$

$$X_{C_2} = \frac{Z_e}{\sqrt{\frac{Z_a}{Z_e}\left(Q_L^2 + 1\right) - 1}} \qquad (2$$

$$X_L = \frac{Q_L \cdot Z_a}{\left(Q_L^2 + 1\right)} \left[1 + \frac{Z_e}{Q_L \cdot X_{C_2}} \right] \qquad (2$$

Abb.16 Collins-Filter (π-Filter)

d) Arbeitsschwingkreis für wahlweise induktive und kapazitive Einkopplung (Abb.17)

Die Schaltung ist eine Kombination der Schwingkreise b) und c). Der Unterschied zur Schaltung b) besteht dadrin, dass im vorliegenden Fall beide Kondensatoren mit dem Rotor auf Masse liegen können. Das erleichtert den praktischen Aufbau und unterdrückt Spratz-Effekte, wenn die Rotorkontaktierung über einen Schleifer erfolgt. So betrachtet, entspricht das Netzwerk dem Collins-Filter c). Da C_2 relativ niederohmig ist, liegt das Spulenende C nahezu auf Massepotential. Zusätzlich zur Statorseite von C_2 beim Collinsfilter ist auch noch die Statorseite von C_1 herausgeführt.

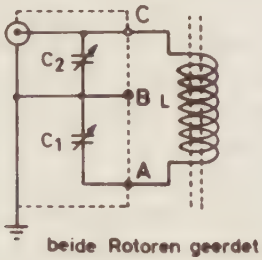


Abb.17 Arbeitsschwingkreis für wahlweise induktive und kapazitive Einkopplung

Für induktive Plasmaankopplung fasst man die Schaltung als Parallelschwingkreis mit kapazitiver Fusspunktkopplung auf und legt zur Berechnung der Bauteilwerte die Formeln unter b) zugrunde. Im Gegensatz zu b) werden im Chassis bei beiden Kondensatoren die Rotoren mit Masse verbunden und die Statoranschlüsse herausgeführt. Die Koppelspule wird an diese Punkte A und C angeschlossen. Für kapazitive Plasmaankopplung errechnen sich die Bauteilwerte nach den Collins-Formeln unter c). Die Koppelelektroden liegen dann an den Anschlüssen A und B.

Bei allen aufgeführten Schwingkreisen können die errechneten Kapazitätswerte in Form von Drehkondensatoren verwirklicht werden, deren Abstimmbereich bezüglich des Rechenwertes überdimensioniert sind. Meistens wird man aber durch Parallelschalten einer Festkapazität den Abstimmbereich auf den erforderlichen Wert begrenzen ("Bandspreizung"). Jeder Kondensator soll geringe dielektrische Verluste (keramische Isolation) und genügende Hochspannungsfestigkeit aufweisen. Der Sicherheits-Plattenabstand verläuft nichtlinear spannungsabhängig, d.h., zu höheren Spannungswerten nimmt der differentielle Plattenabstand ab. Für 1 kV hochfrequenter Spitzenspannung können bei niedrigen Spannungswerten als Richtwert ca. 0,8 mm Plattenabstand am Drehkondensator (Luftdielektrikum) veranschlagt werden.

Zur Berechnung der Bauteilwerte für den jeweiligen Arbeitsschwingkreis muss bei kapazitiver Plasmaankopplung die Eigenkapazität der Koppelelektroden sowie deren parasitäre Kapazität berücksichtigt werden.

VII. Elektroden

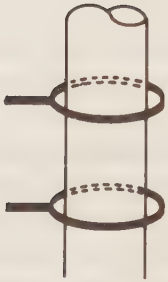
In der Literatur [9) 18)] finden sich Abbildungen verschiedener Elektrodentypen ohne nähere Beschreibung und Wertung ihrer unterschiedlichen Eigenschaften.

Im folgenden sind eigene Untersuchungs-Ergebnisse wiedergegeben, die sich im Verlauf der Untersuchungen an verschiedenen Elektroden als besonders wichtig erwiesen haben. Quantitative Messungen zur Energiebilanz bei Verwendung verschiedener Elektrodentypen wurden nicht systematisch durchgeführt.

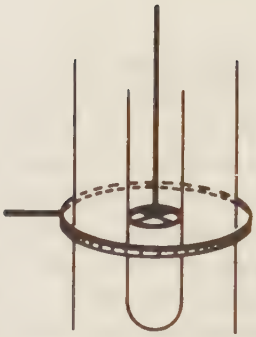
Allgemein darf folgendes vorausgeschickt werden: Bei allen Elektrodenformen muss die Kapazität des gebildeten Kondensators bzw. die Induktivität der Koppelspule innerhalb des Abstimmbereiches des verwendeten Arbeitskreises liegen. Ein unmittelbarer Kontakt Elektrode-Glas sollte vermieden werden, um eine lokale Überhitzung und deren Folgen (Bruch des Glases, Verkonlung der Substanz) zu vermeiden. Besonders bei Versuchen über längere Dauer, mit hohen Energiepegeln und/ oder schwacher oder fehlender Thermostatisierung des Reaktionsrohres sollte das Rohrmaterial eine möglichst niedrige Eigenabsorption zeigen (z.B. Quarz).

a) Axiale Ringelektroden (Abb.18a)

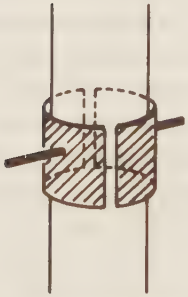
Die Energieübertragung ist nicht optimal, da die Linien des elektrischen Wechselfeldes für die höchste Feldstärke primär ausserhalb des Glasrohres verlaufen. Das gezündete Plasma verzerrt allerdings als dipolares Dielektrikum den Feldlinienverlauf im Sinne einer Ernöhung der Energiedichte im Plasmabereich, so dass der obengenannte Effekt gemildert wird. An den Enden der Entladung können bei gleichsinnigem äusserem und inneren Feld sehr schnelle (hochenergetische) Elektronen entstehen, überdies ist die freie Weglänge dort grösser als im Zentrum der Entladung. Aus den vorgenannten Gründen sind die Leuchterscheinungen im Raumladungsgebiet



a) axiale Ringelektroden

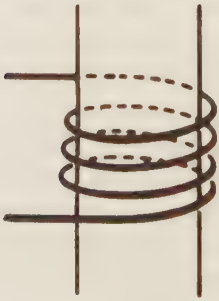


b) koaxiale Ringelektroden



c) Schalenelektroden

d) koaxiale Zylinderelektroden



e) induktive Einkopplung

Abb. 18 Elektrodenformen

homogen, während an den Enden hell-leuchtende Zonen beobachtet werden.

b) Koaxiale Ringelektroden, planar (Abb.18b)

Hier verlaufen alle Feldlinien durch den Plasmaraum, es ergibt sich in der Elektrodenebene zwischen innerem und äusserem Ring eine sehr intensive Glimmentladung in Form eines ringförmigen Wulstes (besonders bei höheren Drücken). Form und Leuchterscheinungen des Plasmaringes sind gleichmässig, wenn beide Ringelektroden in einer Ebene liegen, und wenn der Abstand vom inneren Ring zur äusseren Elektrode kalibriert ist. Feldverzerrungen können entstehen, wenn die Kontaktierung besonders der "heissen" Innenelektrode aber auch der äusseren Elektrode unsymmetrisch erfolgt. Wegen der hohen elektrischen Feldstärke in der Ringebene ist bei den koaxialen Ringelektroden ein Arbeiten bei ungewöhnlich hohen Drücken möglich (je nach Gas und Leistung, z.B. Aceton 50-80 Torr). Da die Strömungsrichtung der Moleküle senkrecht zur Brennebene liegt, ist die Verweilzeit im Bereich des Elektronenbeschusses ungleich geringer als bei Anwendung axialer Ringelektroden. Durch Vergrösserung der koaxialen Ringelektroden zu koaxialen Zylinderelektroden (Abb.18d) kann die Ausdehnung der Plasmazone relativ frei gewählt werden. Die Notwendigkeit eines Innenrohrs ist ein geringer experimenteller Nachteil.

Entsprechend der Richtung des elektrischen Feldvektors treten senkrecht zur Rohrachse Wandreaktionen begünstigt auf. Als Wandmaterial sollte daher bevorzugt Quarzglas verwendet werden.

c) Schalenelektroden (Abb.18c)

Entsprechend dem geometrischen Profil der Elektroden ist die Feldliniendichte nicht homogen. Sie ist zwischen den

sich gegenüber stehenden axialen Schalenkanten (also primär ausserhalb oder im Glas) am grössten und hat am mittleren Kondensatorteil ihr Minimum. Ähnlich den koaxialen Ringelektroden folgt die axiale Ausdehnung des Plasmas im wesentlichen der entsprechenden Elektrodendimension. Die Elektroden lassen sich sehr einfach am Glasrohr aufsetzen und mit Abstandshaltern justieren. Auch hier treten Wandreaktionen verstärkt auf.

d) Induktive Einkopplung (Abb. 18e)

Die Bezeichnung "induktiv" besagt, dass eine Induktivität zur Einkopplung der HF-Energie in das Plasma verwendet wird. Es handelt sich um eine Mischkopplung, d.h., die bewegten Ladungsträger sind sowohl einem elektrischen HF-Wechselfeld als auch phasenverschoben[14] einem magnetischen HF-Wechselfeld ausgesetzt. Im Nulldurchgang der Amplitude der HF-Spannung hat der Strom durch die Spule und damit ihr Magnetfeld ihren Maximalwert erreicht ($\varphi = 90^{\circ}$). Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass das Magnetfeld an den Ladungsträgern keine Arbeit leistet, da die Lorentz-Kraft[35] immer senkrecht auf der Bewegungsrichtung der geladenen Teilchen steht. Ihre Geschwindigkeit zwischen zwei Stössen wird nur durch das elektrische Feld und quasi-elastische Stösse beeinflusst, ihre Bewegungsrichtung resultiert aus der Vektoraddition von ursprünglicher Geschwindigkeit, Coulomb-Kraft und magnetischer Zentripetalkraftkomponente. Im Maximum der magnetischen Feldstärke beschreiben die bewegten Ladungsträger eine Kreisbahn, bei maximaler elektrisches Feldstärke werden sie in Richtung des ungleichnamigen Pols axial beschleunigt. Zwischen diesen beiden Grenzzuständen laufen die geladenen Teilchen auf schraubenförmigen Bahnen. Die Lorentz-Kraft bewirkt also nicht nur eine Verminderung der Ladungsträger-Abdrift zur Wand, sondern auch eine Verlängerung des sonst linearen Weges, und damit eine Erhöhung der Stosswahr-

scheinlichkeit. Auf diese Weise erhöht sich neben der Elektronendichte auch die Zahl der ionisierenden Stösse [16].

Da das Plasma paramagnetisch ist, werden die magnetischen Feldlinien in seinem Bereich konzentriert. Brennt die Entladung über die Spulenenden hinaus, so wird dort das Magnetfeld entsprechend verzerrt.

In erster Näherung entspricht das induktiv erzeugte Plasma dem durch axiale Ringelektroden erzeugten Plasma. Zu erwähnen ist, dass bei der Energieübertragung durch die Spule der Verlauf der Spannung an den Windungen die Entladung im gesamten Spulenbereich beeinflusst. Der Kopplungsfaktor dürfte aus diesem Grund im induktiven Fall etwas höher als im kapazitiven Fall liegen. Bei kapazitiver Energiekopplung kann sich eine Plasmastruktur z.B. mit Raumladung freier einstellen, da nur das Potential zwischen den endständigen Elektroden, nicht aber der Potentialverlauf aufgeprägt wird.

Betrachtet man das Plasma in einer Ebene senkrecht zur Verbindungslinie zwischen den Elektroden, so ist die Entladung wegen der Wirbelstrombildung, dem Skineffekt [36], nicht homogen. Das Zentrum der Ebene ist feldärmer als die angrenzenden Schichten. Der Durchgriff, d.h., die Eindringtiefe des HF-Feldes ist druck- und frequenzabhängig [36] [37].

Im Verlauf der Untersuchungen wurden quantitative Messungen über die Unterschiede in der Energieaufnahme der kapazitiven und induktiven Einkopplung bei vergleichbaren Elektrodenanordnungen (z.B. axiale Ringelektroden/Spule) nur in einem Fall durchgeführt, Literaturwerte liegen nicht vor. Sie bedürfen spezieller, genauer Messanordnungen. Im Kapitel "Plasmaimpedanz" wurden die an diesem Beispiel beobachteten Unterschiede diskutiert. Qualitativ ergab sich für die kapazitive Einkopplung eine höhere Plasmaimpedanz und damit niedrigere Elektronendichte als bei der vergleichbaren induktiven Einkopplung bei sonst identischen Bedingungen (z.B. auch nur wenig verschiedenem Kopplungsfaktor). Bei kapazitiv erzeugten

CO-Plasmen zeigte sich besonders bei Drücken von 1-6 Torr und HF-Leistungen von 50 W und höher nach kurzer Zeit ein Kohlenstoff-Film auf der Rohrinnenwand. Das Fehlen dieses Films bei induktiver Einkopplung und vergleichbaren Bedingungen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass hier die Abdrift von Ionen zur Wand vermindert wird. Eine andere Erklärung wäre, dass im kapazitiven Fall höhere Elektronenenergien auftreten als im induktiven Fall. Man kann sich vorstellen, dass die Beschleunigung der Elektronen bei ausschliesslich linearer, axialer Krafteinwirkung des elektrischen Feldes wegen der fehlenden Winkelkomponente optimal erfolgt. Die Elektronendichte sollte bei kapazitiver Einkopplung wegen der ungehinderten Abdrift zur Wand etwas niedriger sein als bei der Spuleneinkopplung.

Bei den Versuchen mit kapazitiver Einkopplung lag die reflektierte Leistung und damit das Stehwellenverhältnis trotz optimierter Anpassung wesentlich höher, als im vergleichbaren induktiven Fall (P_{ref} kap.$= 2\text{-}3 \cdot P_{ref}$ ind.). Damit liegt die Leistungsbilanz der HF-Energieübertragung durch Spulen günstiger als bei kapazitiver Kopplung.

VIII. Das Pulsplasma

a) Definition

Ein Impuls ist in der Elektronik als sprunghafte Änderung einer elektrischen Grösse (Spannung, Strom) also z.B. als Einschalt- oder Ausschaltvorgang definiert[38]. Zeitlich sich wiederholende Ein- und Ausschaltvorgänge bezeichnet man als periodische Impulsfolgen oder Puls. Beim einseitiben Impuls tritt während der ganzen Dauer des Impulses kein Wechsel der Spannungs- oder Stromrichtung auf. Der zweiseitige Impuls (Wechselimpuls) zeigt während der Periodendauer mindestens einen Richtungswechsel.

Jede periodische Schwingung und damit jeder zweiseitige Impuls kann als Summe sinusförmiger Teilschwingungen dargestellt werden (Fourier-Zerlegung). Die Grundschwingung ist die Teilschwingung niedrigster Frequenz, die anderen Teilschwingungen sind ganzzahlige Harmonische. Einseitige Impulse bestehen aus einem Gleichwert und überlagerten sinusförmigen Schwingungen, bei null-symmetrischen

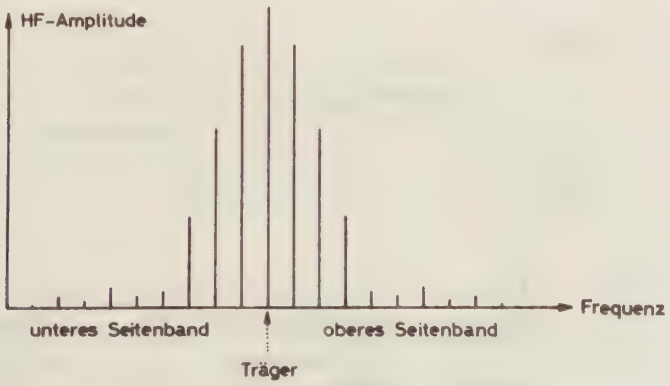


Abb. 19 Spektrale Anteile eines impulsamplitudenmodulierten HF-Trägers

Wechselimpulsen fehlt der Gleichwert. Je grösser die Flankensteilheit ist, d.h., je rascher der Impuls ansteigt bzw. abfällt, desto grösser ist der Anteil der höheren Harmonischen mit nennenswerter Amplitude. Bei der Amplitudenmodulation einer HF-Spannung mit einer Pulsspannung müssen alle Teilschwingungen, ein Frequenzband, übertragen werden. Je steiler der zu übertragende Impuls sein soll, desto breiter ist dieses Frequenzband (Spektrum). Die spektrale Anteile eines pulsamplitudenmodulierten Trägers sind in Abb. 19 für ein willkürlich gewähltes Beispiel dargestellt.

Entsprechend dem unterschiedlichen Verlauf, z.B. der Spannungsamplitude in Abhängigkeit von der Zeit, unterscheidet man im wesentlichen Rechteck-, Dreieck-, Sägezahn- und Nadelimpulse. Von den erwähnten Impulsformen ist beim symmetrischen Dreieckimpuls der Oberwellengehalt am geringsten, beim Nadelimpuls steht die anteilige Wertung der höheren Harmonischen im Vordergrund.

Zur Veranschaulichung der impulstechnischen Bezeichnung dient das nachstehende Schema.

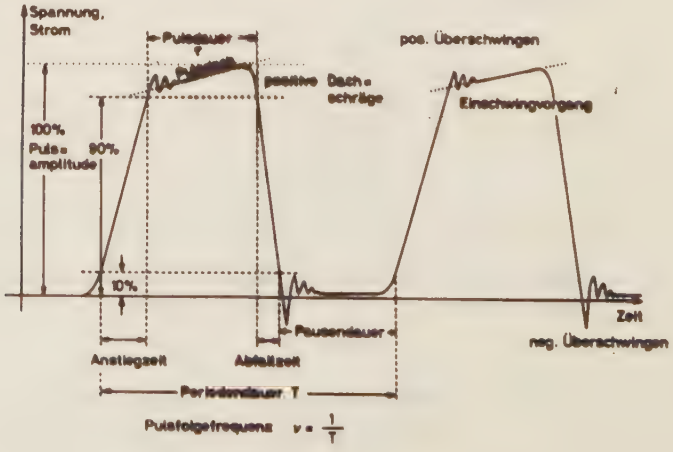


Abb. 20 Impulstechnische Bezeichnungen

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschliesslich Rechteck-Impulse verwendet. Das Verhältnis von Impulsdauer zu Impulspause (und damit das Tastverhältnis) konnte in weiten Grenzen digital festgelegt werden. Obwohl der Übergang zu sehr kleinen Impulsdauern bzw. Tastverhältnissen eine Annäherung an die Nadelform bedeutet, wird nachstehend mit dem Begriff Impuls immer eine Rechteckform verstanden.

Das Verfahren der Pulsmodulation wird am besten durch die nachfolgende Abb. 21 veranschaulicht.

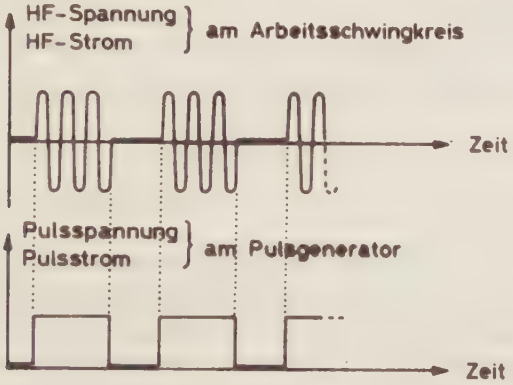


Abb. 21 Schematische Darstellung der Impuls-Amplitudenmodulation

Allgemein ist der Modulationsgrad m definiert als Verhältnis der Amplitude der Informationsspannung $\hat{U}_I$ zur Amplitude der unmodulierten Trägerspannung $\hat{U}_T$. $m = \frac{\hat{U}_T}{\hat{U}_I} \cdot 100\%$ (26)
(Abb. 22).

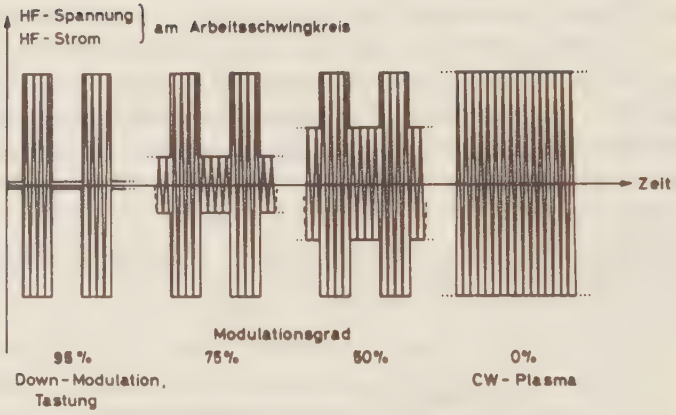


Abb. 22 Oszillogramme impuls-amplitudenmodulierter HF-Träger bei verschiedenen Modulationsgraden

Legt man die modulierte Trägerspannung an die Y-Platten und die Signalspannung an den Horizontaleingang eines Oszilloskops, so erhält man bei Sinus-, Dreieck- oder weniger steilen Rechteckspannungen (X-Eingang) das sog. Modulationstrapez[39]. Es entartet für eine Informationsspannung mit sehr steilen Rechtecken zu einem Modulationsrechteck.

Bei Anwendung hoher Pulsfrequenz, kleiner Tastverhältnisse oder von Modulationsgraden < 100 % mussten manchmal die Arbeitspunkte der aktiven Bauteile des HF-Generators in verzerrungsfreie Gebiete nachgestimmt werden. In diesen Fällen wurde das Modulationstrapez zur Kontrolle der Übertragungsfehler eingesetzt.

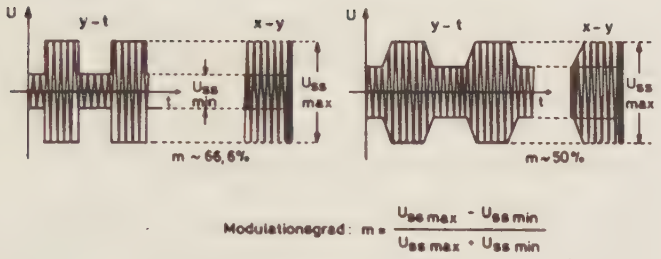


Abb. 23 Y-t und X-Y-Oszillogramme zur Veranschaulichung des sog. Modulationstrapezes

b) Zünden des Puls-Plasmas

Bei einatomigen Gasen gelingt das Zünden mit HF-Pulsen nur, wenn die Elektronen- und Ionendichte so schnell ansteigen kann, dass die Entladung während der Impulsdauer stabil wird [16]. Mit anderen Worten: Die Summe aus statistischer und Aufbauverzögerungszeit muss kleiner sein als die Impulsdauer. Beide Faktoren nehmen ab, wenn die Feldstärke zunimmt. Kurze Impulsdauern erfordern also hohe Feldstärken und bei langen Impulsdauern genügen niedrige Feldstärkewerte. Bei sehr kurzen Impulsen im Bereich von /usec. spielt die Elektronendiffusion zur Wand noch keine Rolle, d.h., für das Zünden ist das Gleichgewicht zwischen Verlust und Neubildung nicht massgebend. Hier ist der Aufbau der Entladung vom Entstehen einer Mindestanzahl von Ionenpaaren während der Impulsdauer abhängig. Kompensiert man die statistische Verzögerungszeit durch Fremdstrahlungen (Photoeffekt, radioaktiver Zerfall), so erhält man eine

einfache Beziehung zwischen der Energieaufnahme und der Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Ionenpaare.

Bei mehratomigen Gasen und Impulsdauern im µsec-Bereich und grösser konnten die vorgenannten Beziehungen bei den eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Hier ähneln die Zündbedingungen für HF-Pulse eher denen für Dauerstrichentladungen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Angaben von M.M. Shahin [16], der für mehratomige Gase Aufbauzeiten von ca. 50 nsec angibt.

Durch Einstellen eines Modulationsgrades von < 100 % kann der Einfluss der statistischen Zündverzögerungszeit verringert werden, da in den Impulspausen ein Restwert an Ladungsträgern verbleibt. Auf diese Weise kann auch bei niedrigeren HF-Spannungsamplituden und grossen Tastverhältnissen gearbeitet werden.

IX. Chemie in cw- und Pulsplasmen

1) Allgemeines

Mit den Ergebnissen der Kapitel V, VI und VII lagen nun klare Messbedingungen zur Bestimmung der HF-Leistung im Lastkreis des Generators vor. Als nächstes wurde das verwendete Durchgangsleistungsmessgerät an einer künstlichen Antenne für die Bestimmung der gepulsten HF-Leistung geeicht. Dazu wurde die HF-Spitzenspannung an der Dummy Load (50 Ω) oszillographisch gemessen und in den Effektivwert umgerechnet. Für cw-Plasmen muss gelten $P_{HF} = U_{eff}^2/R$, so dass sich die mittlere Leistung eines Pulsplasmas zu $P_{HF} = \tau \cdot U_{eff}^2/T \cdot R$ errechnet (τ/T = Tastverhältnis). Auch hier wird wieder deutlich, wie wichtig die optimale Anpassung des Sonderausgangswiderstands an den Eingangswiderstand des Arbeitsschwingkreises und damit an den Plasmawiderstand ist. Wird der Eingangswiderstand ungleich dem verwendeten Quellwiderstand, so stimmt die bei 50 Ω vorgenommene Eichung der Wattmeterskala nicht mehr.

Die Methode des Plasmaverfahrens ist bereits hinlänglich beschrieben worden [2) 11)], sie sei deshalb nur kurz geschildert, auf eine Abbildung wurde verzichtet.

Die zu untersuchende Substanz destilliert bei geringem Druck (0,1 - 10 Torr) aus einem Vorratsgefäss durch ein Reaktionsrohr, in dem durch induktive Einkopplung von HF-Energie eine Gasentladung erzeugt wird. Die Dämpfe werden anschliessend in einer Kühlfalle bei der Temperatur der flüssigen Luft abgefangen. Vorratsgefäss und Plasmarohr sind doppelwandig ausgeführt und können durch umgepumptes Öl thermostatisiert werden.

Die Durchsatzwerte liegen bei 5 bis 8 gr Substanz in der Stunde, sie variieren je nach Substanzart, gewünschtem Dampfdruck und gewünschtem Umsatz. Hohe Durchsätze können nur mit

hohen HF-Leistungen gefahren werden, bei geringen Drucksätzen werden durch überhöhte HF-Leistungen leicht Kleinstfragmente produziert. Wie jede technische Methode erfordert auch das Plasmaverfahren etwas experimentelles Geschick und etwas Empirie, die aber in diesem Fall beide leicht erworben werden können.

Es soll an dieser Stelle klar vermerkt werden, dass es nicht zum Thema gehörte, die Plasmaumsetzung einer Verbindung in Richtung auf die Entstehung einer bestimmten Substanz zu optimieren. Vielmehr galt es zu untersuchen, wie sich die Produktspektren von cw- und Pulsansätzen qualitativ und quantitativ unterscheiden. Wenn sich dabei eine Optimierung der Produktion einer Substanz abzeichnete, so war dies ein angenehmer und interessanter, aber keineswegs geplanter Umstand.

2) Experimentelle Daten

Über die elektrischen Parameter der Plasmaansätze wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich gesprochen. Die Unsicherheit in den Angaben über diese Parameter ist mit Sicherheit sehr gering, dies wurde schon bei der Auslegung der Geräte sichergestellt. Weit grösser sind die Fehler in den Angaben über Werte wie Durchsatz und Druck. Wie ausgiebige Vergleiche der Druckmessungen an verschiedenen Punkten der Vakuumapparatur zeigten, ist keiner der gemessenen Werte mit dem theoretisch aus der Temperatur der Vorratssubstanz errechneten Werte kongruent. Aus diesem Grund wurde auf Angaben des Umsetzungsdrucks verzichtet, er dürfte bei allen Ansätzen zwischen 0,5 und 3 Torr liegen.

In die Angaben über den Durchsatz gehen Fehler in der Zeitmessung, d.h., in der Bestimmung des Endpunktes des Versuchs, sowie Einwiegfehler und Fehler bei der Rückgewinnung nicht umdestillierter oder in der Apparatur hängengebliebener Substanzmengen ein.

Die quantitativen Angaben über die Produktverteilungen resultieren aus der Auswertung von Gaschromatogrammen. Die Peaks wurden teilweise durch Dreiecke angenähert oder als Kopien ausgeschnitten und gewogen, und mit den erhaltenen Relativwerten wurde weitergerechnet. Für jede Substanz wurde anhand der erwarteten Produkte eine Testmischung eingewogen. Die mit ihr erhaltenen Retentionszeiten dienten zur qualitativen Identifizierung der Plasmaprodukte und zur Gewinnung quantitativer Korrekturfaktoren.

Zur qualitativen Analyse der organischen Verbindungen wurden überwiegend die gaschromatographischen Retentionszeiten verglichen. Waren Vergleichssubstanzen ausreichend vorhanden, so wurden sie zugemischt und die Intensitätszunahme des beobachteten Peaks kontrolliert. In Zweifelsfällen, d.h., wenn der beobachtete Peak nach dem Zumischen verzerrt erschien, erfolgte die Wiederholung des Tests auf einer Säule mit anderen Trenneigenschaften. Bei Produkten mit unbekanntem gaschromatographischen Verhalten wurde mit einer GC/MS-Kombination ein Massenspektrum aufgenommen. Die Interpretation dieses Spektrums ermöglichte zusammen mit einem ausgearbeiteten Reaktionsschema in nahezu allen Fällen eine überzeugende Identifizierung der untersuchten Substanz.

Bei allen Auswertungen wurden nur die gaschromatographisch erfassbaren Substanzen berücksichtigt. Die Menge der übrigen Produkte war je nach Substanz allenfalls abschätzbar. Als Faustregel kann angenommen werden, dass bei den hier zu diskutierenden Ansätzen alle Produkte mit einem Molekulargewicht zwischen 30 und 300 zumindest qualitativ, überwiegend aber auch quantitativ richtig erfasst wurden. Bei den bei Zimmertemperatur gasförmigen Substanzen erschien eine quantitative Angabe nicht sinnvoll, da mit Sicherheit ein Grossteil während der Aufarbeitung der Versuche verloren ging.

Die verwendeten Messgeräte waren:

1) HF-Leistungsmesser Fa. Bird, Thruline Wattmeter, Mod. 43, Genauigkeit ca. 3 %, Einsätze 50 H, 100 H, 250 H

2) Oszilloskope a) Phillips PM 3250 (HF-Messungen)
b) Hameg 312 (nur bei Frequenzen < 2 MHz)
3) Kapazitätsmessbrücke KRT, Fa. Rhode u. Schwarz
4) Induktivitätsmessbrücke LRT, Fa. Rhode u. Schwarz
5) Gütefaktormessbrücke Fa. Boonton
6) SWR-Messbrücke C 3005, Fa. TTC
7) Spannungs-, Strommessungen: 8000 A, Fa. Fluke und Alpha, Fa. Advance Instruments
8) Gaschromatograph F & M 5750 A, Fa. Hewlett Packard
9) GC/MS - Kombination Gnom MAT 111, Fa. Varian

Die Vakuumpumpe war vom Typ Leybold D2A.
Die Bauteile des verwendeten Arbeitsschwingkreises (Abb. 17) hatten die folgenden Daten

C_1 : Abstimmbereich 30 - 150 pF
C_2 : Abstimmbereich 600 - 1300 pF
L : R_p-Bestimmung: 15 Wdg. Cu-Rohr, Aussendurchmesser 6 mm, Wandstärke 1 mm, Windungsdurchmesser ca. 25 mm (innen), Länge ca. 120 mm, L 1,35 µH, Q_o 380
Chemische Umsetzungen: 7 Wdg. Cu-Rohr (s.o.), Windungsdurchmesser ca. 45 mm (innen), Länge ca. 70 mm, L 1,4 µH, Q_o 430

An gaschromatographischen Säulen wurden im wesentlichen die beiden folgenden Typen verwendet:

1) 12 % Silicone Fluid FS 1265, QF 1 auf Chromosorb W/NAW 60/80; Länge 2,5 m, Innendurchmesser 1,8 mm
2) 10 % Silicon Gum Rubber, OV 17 (methyl-phenyl) auf Chromosorb W/NAW 60/80; Länge 1,5 m, Innendurchmesser 1,8 mm

Im folgenden sind für jede untersuchte Verbindung charakteristische Verteilungen der gaschromatographisch erfassbaren Produkte angegeben (PV = Produktverteilung in Gew. %, GV = Gemischverteilung in Gew. %).

Ansatz Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	GV/PV								
Benzol	21,5/40,2	23/34,7	30/43,5	28,6/36,2	30/45,9	45,4/47,9	23,3/29,3	16,4/21,1	11,7/13,7
Benzaldehyd	46,5	33,7	31	21	34,6	5,1	20,6	22,2	14,5
Biphenyl	15,5/29	14/21,1	22/31,9	27,3/34,6	21,7/33,2	31/32,7	27/33,9	26,1/33,5	26,5/31
Benzophenon	6,4/12	4,5/6,8	8/11,6	12,3/15,6	2,8/4,3	7,5/7,9	16,8/21,1	21,4/27,5	12,4/14,5
Benzil	2/3,7	3/4,5	2,3/3,3	3/3,8	4,3/6,6	5,6/5,9	4,4/5,5	6/7,7	12,5/14,6
Terphenyl	1,8/3,4	6/9	2,3/3,3	3/3,8	< 1/1,2	< 1/< 1	3/3,8	4/5,1	13/15,2

Ansatz Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Benzol	34,6/44,4	43,7/52,3	74/86,4	40,7/47,7	30,6/43,2	29,5/39,1	31,5/38,8	33,5/62,6	28/75,3
Benzaldehyd	22	16,4	12,3	14,7	29,4	24,6	18,8	46,5	62,8
Biphenyl	21,7/27,8	26,0/31,1	1,2/1,4	10,3/12	22,4/31,6	23,2/30,8	27,6/34	10,5/19,6	2,6/7
Benzophenon	10,8/13,8	5,6/6,7	3,2/3,7	16/18,8	8,4/11,9	12,5/16,6	12/14,8	4,2/7,9	> 1/2,2
Benzil	2,8/3,6	1,8/2,2	1/1,2	2/2,3	3/4,2	3,6/4,8	3,3/4	1/1,9	> 1/2,2
Terphenyl	6/7,7	4/4,8	2/2,3	4/4,7	< 1/1,1	4/5,3	4/4,9	1/1,9	1/2,7

Tab. 1 Gemisch- und Produktverteilungen verschiedener Benzaldehyd-Plasmen

Ansatz Nr.	19	20	21	22	23
	GV/PV				
Benzol	9,7/54,5	31,6/46,2	41,6/55	68,3/75,1	37,5/52,2
Benzaldehyd	82,2	31,6	7,4	9,1	28,2
Biphenyl	0,9/5	17,7/25,9	30/32,4	11,9/13	24,3/33,8
Benzophenon	0,9/5	9/13,2	10,2/11	6,7/7,3	2,5/3,5
Benzil	<0,5/2,8	2,5/3,7	2,5/2,7	<0,5/ 0,5	3/4,2
Terphenyle u.a.	5,8	7,6	8,3	3,5	4,5

Tab. 2 GV- und PV-Werte verschiedener Benzaldehyd-Plasmen

Ansatz Nr.	24	25	26	27	28
(Polymeres)	%	%	%	%	%
C	89,97	84,29	82,56	83,38	82,79
H	7,1	6,28	6,26	6,44	7,78
O	2,93	9,43	11,18	10,18	9,43

	29	30	31	32
(Polymeres)	%	%	%	%
C	73,41	84,05	90,03	82,95
H	5,89	6,18	8,39	6,77
O	21,39	11,07	1,58	10,28

(eine Mittlung aus den Ansätzen 25,26,27,28,30 und 32 ergibt eine Bruttoformel von $C_7H_{6,67}O_{0,65}$, das Polymere hat also gegenüber dem Benzaldehyd Sauerstoff verloren).

Tab. 3 Elementaranalyse des Benzaldehyd-Polymeren

Reinheit: Benzaldehyd PGA, 2 x im Vakuum destilliert,
Reinheit 99,7 %

Ansatz-Nr.	Tempe-ratur °C	Leistung W	Pulsfrequenz /Tastverh. Hz/-	Einwaage g	Vers.-dauer Min.
1	31	22	cw	4	60
2	31	22	cw	3,2	54
3	31	25	cw	3,2	55
4	31	25	cw	4,4	80
5	45	50	cw	4,2	75
6	45	100	cw	4,1	75
7	31	20	100/0,5	5	55
8	31	13	100/0,5	3,2	60
9	31	23	100/0,5	2,5	60
10	31	16	1k/0,5	2,8	40
11	31	20	1k/0,5	2	57
12	31	20	1k/0,5	2,7	35
13	31	22	1k/0,5	3	55
14	31	20	10k/0,5	3,3	48
15	31	15	10k/0,5	3,1	47
16	31	20	10k/0,5	3,3	45
17	31	8	100/0,2	3,7	55
18	31	4	1k/0,1	2,7	40
19	31	6	10k/0,1	2,6	15
20	31	12	10k/0,2	3,1	25
21	31	110	100k/0,5	3,1	40
22	50	160	100k/0,5	3,1	25
23	50	110	100k/0,4	3	22
24	50	80	100k/0,3	3,1	25
25	40	9	100k/0,2	2,7	20
26	40	85	10k/0,5	3	25
27	40	70	10/0,5	2,1	10
28 P	30	8	15/0,5	2,2	30
29 P	30	37	50/0,5	3	40
30 P	30	32	40/0,5	3	45
31 P	30	55	30/0,5	3	40
32 P	30	100	20/0,5	2,6	35
33 P	30	90	10/0,5	3,2	45
34 P	25	97	10/0,5	3,2	40

Tab. 4 Versuchsbedingungen Benzaldehyd

Reinheit: Pyridin-2-aldehyd EGA 98%, 2x im Vakuum destilliert ergab eine Reinheit von 99,7% GC
Dipyridyldiketon EGA 99% GC

Ansatz Nr.	Umsatz	Dipyridyle	Dipyridyl-keton	Dipyridyl-diketon	nicht ident.
	%	%	%	%	%
33	50	40	24	15	21
34	25	30	24	25	21
35	56	37	32	17	14
36	46	33	33	18	15
37	35	25	43	18	14
38	40	26	33	33	8
39	70	34	19	19	27
40*	13	70	12	_	18

Tab. 5 PV-Werte verschiedener Pyridin-2-aldehyd Ansätze
(*Dipyridyldiketon)

Ansatz Nr.	Temp.	Leistung	Pulsfrequenz /Tastverhältn.	Einwaage	Vers. dauer
	°C	W	Hz	g	Min
33	30	45	cw	2,6	40
34	30	23	cw	2,8	50
35	30	34	100/0,6	2,7	45
36	30	32	1k/0,5	2,4	50
37	30	3	1k/0,08	2,8	45
38	30	3,5	10k/0,1	2,2	50
39	50	59	10k/0,4	2,2	15
40	170	12*	cw		17

Tab. 6 Versuchsbedingungen Pyridin-2-aldehyd
(* bei 27,12 MHz)

Reinheit: Thiophen-2-aldehyd EGA 97%, 2x im Vakuum destilliert ergab eine Reinheit von 99% GC

Ansatz Nr.	Umsatz	Thiophen	Dithienyle	Dithienylketon
	%	%	%	%
41	11	88	2	-
42	11	82	6	2
43	24	82	3	-
44	5	73	6	3
45	7	19	5	3 (Terthienyle < 1%)
46	4	73	4	2
47	2	74	1	-
48	4	23	4	2

Tab. 7 PV-Werte verschiedener Thiophen-2-aldehyd Ansätze

Ansatz Nr.	Temp.	Leistung	Pulsfrequenz /Tastverhältn.	Einwaage	Vers.-dauer
	°C	W	Hz	g	Min
41	30	20	cw	2	45
42	45,5	24,5	cw	2,2	30
43	75	98	cw	2	10
44	45	19,5	100/0,5	2,1	25
45	45	13,5	5k/0,1	2,4	30
46	45	13	10k/0,55	2,4	30
47	45	13	1k/0,5	2	30
48	35	5	cw	2	35

Tab. 8 Versuchsbedingungen Thiophen-2-aldehyd

Reinheit: Furan-2-aldehyd EGA 98%, 2x im Vakuum destilliert ergab eine Reinheit von 99,2% GC

Ansatz Nr.	Umsatz	Furan	Propin	Naphthalin	Äthylbenzol Phenylacetyl Styrol
	%	%	%	%	%
49	5	97	(2)	< 1	-
50	5	90	(3)	1,5	-
51	8	91	(6)	1,5	< 1
52	7	89	(4)	1	-
53	4	81	(3)	1	-
54	4	89	(5)	1	< 1
55	4	98	(1)	< 1	-

Tab. 9 PV-Werte verschiedener Furan-2-aldehyd Ansätze
(* Rest % nicht identifizierte Produkte)

Ansatz Nr.	Temp.	Leistung	Pulsfrequenz /Tastverhältn.	Einwaage	Vers.-dauer
	°C	W	Hz	g	Min
49	36	42	cw	2,2	30
50	35	18	10k/0,5	2,2	25
51	35	24,5	1k/0,5	2,2	10
52	35	24,5	100/0,5	2,5	15
53	35	34,5	25/0,5	2,4	13
54	35	42,5	1k/0,5	2,0	15
55	35	40	cw	2,1	15

Tab. 10 Versuchsbedingungen Furan-2-aldehyd

Reinheit: Phenylisocyanat EGA 98%, 3x im Vakuum destilliert ergab eine Reinheit von 99,8% GC

Ansatz Nr.	Umsatz	Anilin	Benzonitril	Biphenyl	Azobenzol *
	%	%	%	%	%
56	91	52,3	< 1	5	19,6
57	30	23	7	7	12
58	53	22	6	7	4
59	27	25	8	6,5	15
60	80	47	< 1	4,5	19
61	65	42	6	6,2	14
62	40	30	5	4	4

Tab. 11 PV-Werte verschiedener Phenylisocyanat Ansätze (* Rest % nicht identifizierter Produkte, Anilinschwarz)

Ansatz Nr.	Temp.	Leistung	Pulsfrequenz /Tastverhältn.	Einwaage	Vers.-dauer
	°C	W	Hz	g	Min
56	20	26,5	1k/0,5	2,2	30
57	20	23,7	100/0,5	2,9	50
58	20	34,5	cw	2,5	40
59	20	14,5	10k/0,3	2,2	35
60	20	21	5k/0,5	2,2	35
61	20	12	10k/0,5	2,2	30
62	20	50	cw	2,4	40

Tab. 12 Versuchsbedingungen Phenylisocyanat

3) Diskussion der Ergebnisse

a) Benzaldehyd

Die für die vorliegende Arbeit durchgeführten Plasma-Untersuchungen des Benzaldehyds sollten einmal dazu dienen, die Ergebnisse der elektronischen Arbeiten über die Optimierung der HF-Leistungsübertragung zu kontrollieren (siehe dazu Kap. V,VI,VV), zum anderen war eine Koordination der neuen Geräte mit den Erfordernissen des Plasma-Experiments wichtig. Eine völlig neuartige Produktverteilung gegenüber früheren Ergebnissen war auch mit der neuen Anlage nicht zu erwarten, allenfalls war mit Verschiebungen des Verhältnisses der Biphenyl- und Diphenylketon Konzentrationen zu rechnen.

Wie schon erwähnt, existieren in der Literatur keinerlei Angaben über die Problematik der Pulsplasmen im KW-Bereich und die Spezifikationen der erforderlichen Geräte. Mit dem ersten Pulsplasma von Benzaldehyd bei einer mittleren Leistung von 20 W, einer Pulsfrequenz von 100 Hz bei einem Tastverhältnis von 0,5 und die Trägerfrequenz 13,56 MHz wurde also dunkles Neuland betreten.

Als erster Punkt wurde die Reproduzierbarkeit der Ansätze getestet. Dazu wurde für jede Parameterkombination (Dampfdruck, HF-Leistung, Pulsfrequenz, Tastverhältnis) mehrere Versuche (4-7) durchgeführt, die Produktverteilungen qualitativ geordnet (GC-MS) und quantitativ (GC) bestimmt und verglichen. Die erhaltenen Werte innerhalb einer Parameterkombination waren sowohl bei cw-Plasmen, als auch bei gepulsten Versuchen erstaunlich kongruent (Abweichungen max $\pm$ 15 %). Alle Probleme bei der Modulation mit extremen Werten von Pulsfrequenz (5 Hz, 100 kHz) und Tastverhältnissen (0,05-0,99) konnten innerhalb kürzester Zeit gelöst werden. Hier zeigten sich die Vorteile des selbstentwickelten Gerätekonzepts.

Das Massenspektrum von Benzaldehyd ist mit Hilfe der Deuterium-Markierung und detaillierten energetischen Betrachtungen untersucht worden[40]. Nach der Abspaltung des Aldehyd-Wasserstoffs entsteht das (M-1)-Ion, das seinerseits CO eliminiert und in das $C_6H_5^+$-Ion übergeht. Dieses liefert die typischen Aromaten-Bruchstücke Acetylen und das $C_4H_3^+$-Ion. Die meisten Autoren halten die Abspaltung der kompletten Aldehyd-Gruppe für unwahrscheinlich, eindeutig widerlegt wurde die Möglichkeit noch nicht. Interessanterweise formulieren J. Momigny und P. Natalis[41] das $C_6H_5^+$-Fragment nicht cyclisch, sondern in allen Anregungszuständen linear. Stellvertretend für alle aromatischen Carbonylverbindungen in den folgenden Abschnitten, sei an dieser Stelle auf die Möglichkeit der Ausbildung eines intermediären Komplexes zwischen einem positivierten Aldehydmolekül und einem Neutralmolekül als Zwischenprodukt zur Fragmentierung hingewiesen.

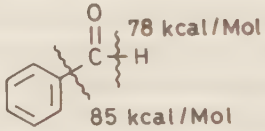
Pyrolytische Untersuchungen von Benzaldehyd-Dampf durch Barreswil und Boudault[42] ergaben Benzol und CO als Produkte. G. Ciamician und P. Silber[43] wiesen bei der Photolyse der Verbindung ebenfalls das Auftreten von CO-Eliminierungen nach. Schon M. Berthelot[44] untersuchte die Umsetzung des Aldehyds in der elektrischen Dunkelentladung in einer N_2-Atmosphäre, konnte aber kein CO nachweisen.

Eigene Untersuchungen[11] des Benzaldehyds im HF-Plasma ergaben als Hauptprodukte Benzol und Diphenyl. Bei hohen Energien erfolgte die CO-Eliminierung nahezu vollständig, so dass weitere Produkte wie Benzophenon kaum noch zu finden waren. Wurde mit niedrigen HF-Leistungen gearbeitet, so nahm die Menge der Ketoverbindungen zu. Das Verhältnis Benzol/Diphenyl blieb bei allen Ansätzen innerhalb der Erfassungsgenauigkeit konstant.

W. Honefeld[45] setzte den aromatischen Aldehyd im 50 Hz-Plasma mit wechselndem Elektrodenschutzgas um und fand als Hauptprodukt aller Ansätze Benzol, gefolgt von Diphenyl, Benzophenon und Benzil. Die vom Energiegesichtspunkt aus sehr

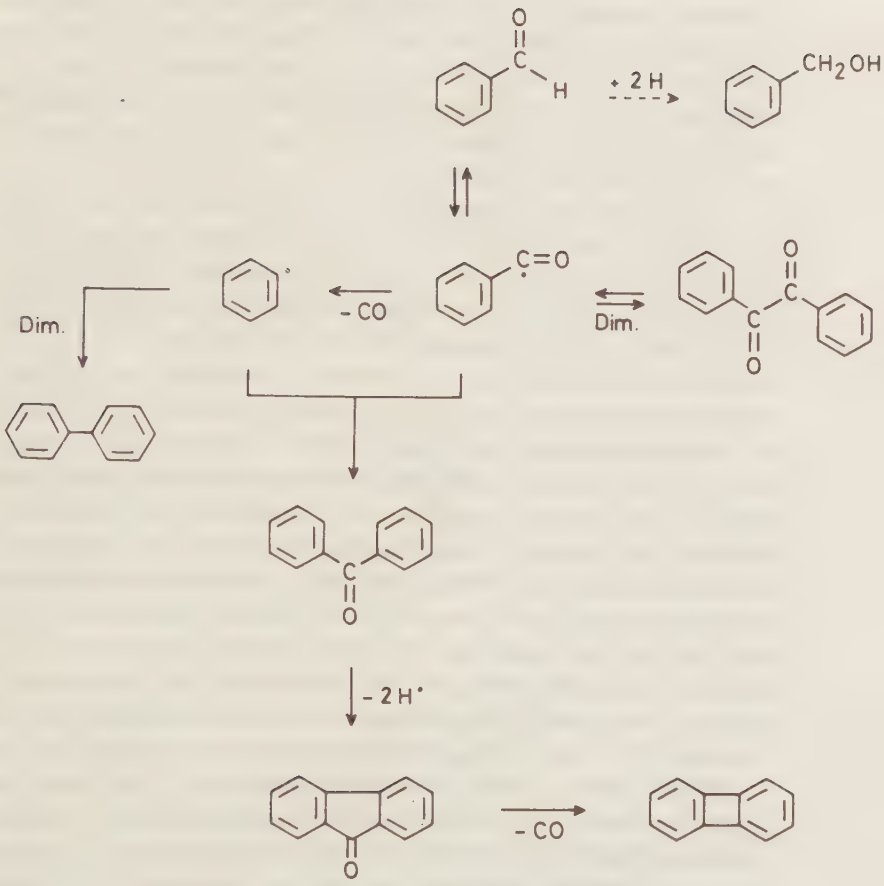
wirtschaftliche 50 Hz-Hochspannungsentladung erlaubte also eine schonende Umsetzung des Benzaldehyds ohne vollständige Fragmentierung zum Phenylbruchstück.

Berücksichtigt man die Bindungsenergien im Benzaldehyd-Molekül [46)47)48)], so wird verständlich, dass mit zunehmender HF-Energie der Zerfall des primar entstandenen Benzol-Fragments in CO und ein Phenyl-Bruchstück in den Vordergrund tritt.



Die umseitige Abbildung lässt erkennen, dass sich die Entstehung der einzelnen Plasmaprodukte sehr gut mit dem massenspektrometrischen Verhalten des Benzaldehyds vereinbaren lässt.

Im wesentlichen verlaufen die Reaktionswege über die zentralen Benzoyl- und Phenylfragmente und bedürfen keiner weiteren Erläuterungen. Bei den Plasma-Ansätzen dokumentierte sich immer wieder die Stabilität des Phenylfragments. Änderungen des Leistungspegels bis zu 30 % brachten kaum eine wesentliche Verschiebung der Produktverteilung hervor, nur bei extremen Leistungsänderungen wie z.B. Leistungs-Verdopplung zeigte sich die schon erwähnte Zunahme der decarbonylierten Produkte (Biphenyl, Terphenyle) zu ungunsten der Carbonylverbindungen (Benzophenon, Fluorenon, Benzil). Die von W. Honefeld gefundenen prozentualen Anteile von Benzil konnten in keinem Fall erreicht werden. Ein weiterer Grund für die relative Konstanz der Produktverteilung liegt in der Instabilität des Benzoyl-Fragments. Es hat gegenüber dem Pyridoyl-Teilchen weniger Stabilisierungsmöglichkeiten, ausserdem entstehen bei seiner Aufspaltung zwei sehr stabile Bruch-



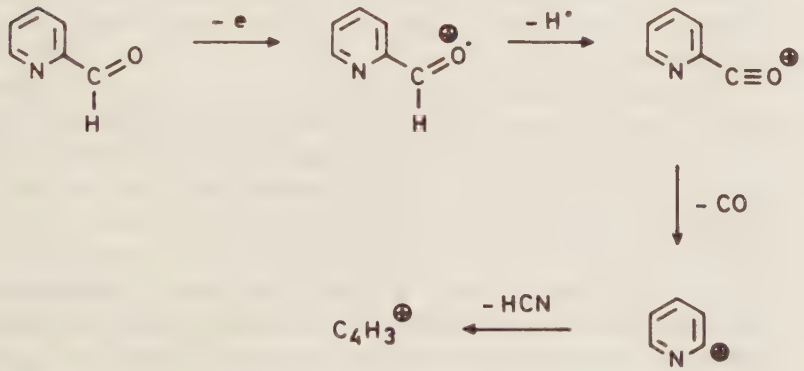
stücke. Das eine davon, das Phenylfragment, übertrifft in seiner Stabilität das vergleichbare Pyridylfragment mit Sicherheit. Dieses Pyridyl-Fragment besitzt durch sein elektronegatives Heteroatom eine exponierte Stelle für eine Ringöffnung, die im Falle des Phenyl-Fragments fehlt. Der Energieinhalt des bei der Spaltung des Phenyl-Bruchstücks entstehenden Acetylens liegt um ca. 15 kcal/Mol niedriger als der Wert

für die Blausäure[49], die bei der Spaltung des Pyridylfragments entsteht. Der Energiegewinn bei der Pyridylspaltung liegt also höher als bei der Phenylspaltung, die deswegen weniger begünstigt ist. Zusammengenommen bilden diese Tatsachen eine befriedigende Erklärung für die relative Unempfindlichkeit der Benzaldehyd-Plasmen gegenüber Änderungen der elektrischen Parameter.

Besonders interessant waren die Erfahrungen mit langsam gepulsten Plasmen (5-15 Hz, $\tau/T = 0{,}5$) hoher Energie (120 W, SWR 2,5). Hier liess sich reproduzierbar ein Grossteil der eingesetzten Substanz zu einem Polymeren umsetzen, das sich als dichter Film im Einkoppel- und Auslaufbereich der Entladung sehr gut haftend festsetzte. Besonders die im Spulenbereich abgesetzten, meistens braunen Schichten, konnten nur mit Mühe mechanisch entfernt werden. Offensichtlich war hier das Polymere durch Elektronenbeschuss und/oder thermische Einflüsse noch formiert worden. Die CH-Analyse der Schichten ergab bei den meisten Versuchen eine relativ einheitliche Zusammensetzung, die auf einen gegenüber Benzaldehyd erniedrigten Sauerstoffgehalt schliessen lässt. Nur in einem Fall lag ein fast reines CH-Polymeres vor. Alle Lösungsversuche mit organischen Lösungsmitteln blieben erfolglos. Zur Extraktion etwaiger Benzaldehyd-Einschlüsse wurde die Substanz in Trichloräthylen fein verrieben, gekocht, und nach extremer Vakuumtrocknung wieder einer CH-Analyse zugeführt, die aber die gleichen Ergebnisse wie vor dem Eluierungsversuch brachte. Mit zunehmender Pulsfrequenz nahm die Polymerenbildung zugunsten flüssiger Produkte ab und war oberhalb 30 Hz vernachlässigbar.

b) Pyridin-2-aldehyd (Azin-2-al)

Das Massenspektrum des Pyridin-2-aldehyds reflektiert die grosse Stabilität des aromatischen Ringes. Hier ist das M-28-Fragment (M-CO) der intensivste Peak, gefolgt vom M-29-Bruchstück (M-CHO), der Molekülpeak liegt mit seiner relativen Intensität erst an dritter Stelle. Im 70 eV-Spektrum zeigen sich weitere intensive Bruchstücke mit $^{m}/e$ 51 und $^{m}/e$ 52 entsprechend einer Ringöffnung des decarbonylierten Fragments unter Eliminierung von HCN. Dieser Zerfallsweg ist typisch für N-Heterocyclen, er ist im folgenden Schema dargestellt.



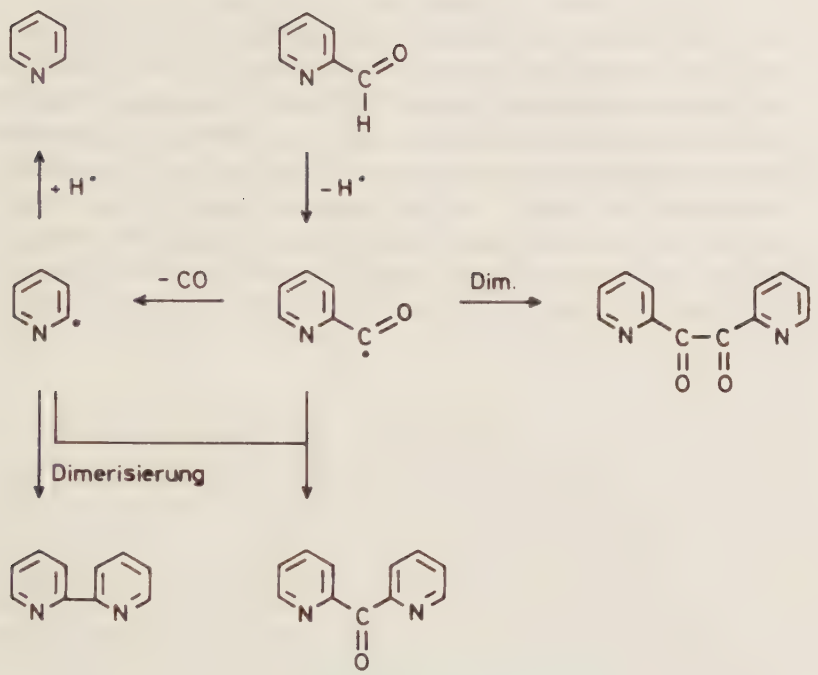
Die Pyridin-Molekel enthält in ihrem Molekül ein "aromatisches Sextett", die cyclische Konjugation ist durch das Heteroatom kaum gestört. Verglichen mit Benzol ersetzt im Pyridin ein sp^2-hybridisiertes N-Atom eine CH-Gruppe. Das N-Atom bildet je eine C-Bindung mit den beiden benachbarten C-Atomen, besitzt daneben noch ein nichtbindendes (freies) sp^2-Elektronenpaar und trägt schliesslich ein p-AO zum aromatischen System bei. In der Sprache des VB-Modells muss Pyridin als Resonanzhybrid von zwei valenzisomeren und drei

polaren Grenzstrukturen aufgefasst werden[50]. Diese polaren Strukturen tragen der gegenüber dem sp^2-C-Atomen erhöhten Elektronegativität des sp^2-N-Atoms Rechnung.

U. Schöch[13] erhielt im HF-Plasma aus Pyridin-2-aldehyd ohne Schwierigkeiten eine Decarbonylierung zu Pyridin (70 %) und 2,2 -Dipyridyl (20 %) bei Gesamtumsätzen von ca. 30 %. Carbonylhaltige Verbindungen konnten in den Substanzgemischen nicht nachgewiesen werden. Versuche von W. Honefeld[45] zur Umsetzung des Aldehyds im 50 Hz-Plasma, also unter schonenden Bedingungen, ergaben als Hauptprodukt Pyridin und nur in einem Fall merkliche Mengen an 2,2 -Dipyridyl. Dieser Dipyridyl-Anteil konnte durch Energie- und Drucksteigerung erhöht werden, da aber der Gesamtumsatz gleichzeitig zurückging, erschien das Verfahren präparativ uninteressant. Als Nebenprodukte beschreibt W. Honefeld Acetonitril, Dipyridyl-diketon und Picoline.

Bei den vorliegenden Untersuchungen am Pyridin-2-aldehyd unter cw-Bedingungen zeigte sich selbst bei relativ hohen HF-Energien (50 W, SWR 1,5) ein für einen "aromatischen" Aldehyd typisches Produktspektrum. Jeder Ansatz enthielt Pyridin als Hauptprodukt, zeigte aber das 2,2 -Dipyridyl, das 2,2 -Dipyridylketon und das 2,2 -Dipyridyldiketon als Produkte mit präparativ interessanten Ausbeuten. Die Energieabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses Dipyridyl/Dipyridylketon-Dipyridyldiketon trat klar zu Tage. Auch hier nahm mit zunehmender HF-Energie der Dipyridyl-Anteil zu ungunsten des Dipyridylketon/diketon-Anteils zu. Die Zeichnung auf der nächsten Seite gibt eine Übersicht über die Produkte der Pyridin-2-aldehyd-Plasmen.

Die Auswertung der Puls-Ansätze brachte interessante Resultate. Vergleicht man die Produktverteilung eines cw-Plasmas mit der eines Pulsplasmas bei gleicher mittlerer Energie, so zeigt das Puls-Plasma stark erhöhten Anteil sowohl an 2,2 -Dipyridyl als auch an 2,2 -Dipyridylketon, während der 2,2 -Dipyridyl-diketon-Anteil und der Umsatz nahezu konstant



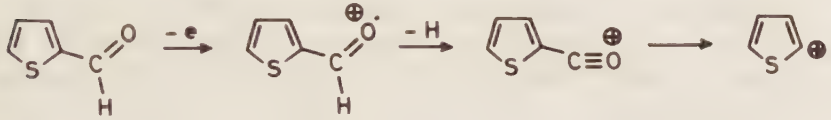
bleibt.

Reduziert man die mittlere HF-Energie, um die Zündbedingungen zu erhalten, mit Hilfe kleiner Tastverhältnisse auf sehr niedrige Werte (einige Watt), so steigt der Anteil der Carbonylverbindungen bei guten Umsätzen signifikant an. Geht man davon aus, dass die Moleküle im Verlauf ihres Aufenthaltes in der Brennzone die aufgenommene Energie kummulieren, so bleibt die Frage zu klären, ob die Pulspausen für das Überleben einer grossen Zahl von Pyridoyl-Fragmenten verantwortlich sind, oder ob die im Mittel aufgenommene Energie bei sehr vielen Molekülen nur zur Abspaltung des Aldehyd-Wasserstoffs ausreicht, und aus diesem Grund die Rekombination zu mehr Carbonylprodukten führt.

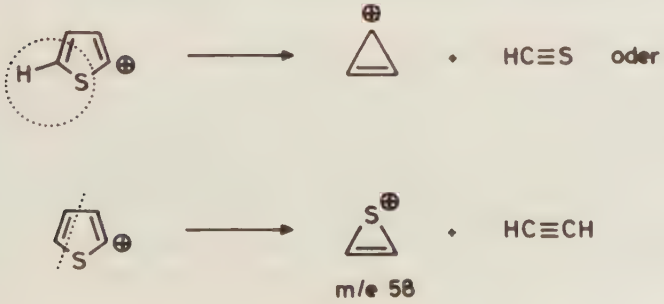
Da die signifikante Zunahme des Diarylketon/-diketon-Anteils bei Benzaldehyd nicht gefunden wurde, muss die Erklärung in einer zunehmenden Stabilität des Primärprodukts, des Pyridoylfragments, liegen. Die polaren mesomeren Grenzstrukturen des Pyridins haben nach dem VB-Modell im Gegensatz zum Benzol ähnliches Gewicht wie die Valenzisomeren. Es ergeben sich somit für das Pyridoyl-Fragment gegenüber dem Benzoyl-Teilchen zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeiten mit hohem Gewicht. Dies dürfte den Ausschlag für eine erhöhte Beständigkeit des Pyridoyl-Bruchstücks geben.

c) Thiophen-2-aldehyd (Thiol-2-al)

Das bei 70 eV aufgenommene Massenspektrum des Thiophen-2-aldehyds zeigt u.a. die typischen Fragmente M-1 (M-H) und M-29 (M-CHO) als intensive Peaks. Die hohe Bindungsenergie des CO-Moleküls begünstigt auch hier eine leichte Decarbonylierung zum Thienylium-Kation



Da die Elektronegativität des Schwefelatoms im Ring nicht so gross wie die des Sauerstoffatoms im Furan ist, wird die Ausbildung einer cyclischen Konjugation verhältnismässig weniger gestört. Der grosse Radius und die ausgeprägte Polarisierbarkeit des Schwefelatoms (d-Schalen) erleichtern eine Überlappung der nichtbindenden Orbitale mit den π-Orbitalen der benachbarten C-Atome, so dass sich ein sehr stabiles heteroaromatisches Elektronensystem ausbilden kann. Die positive Ladung des Thienylium-Kations kann dadurch weitgehend stabilisiert werden. Im Massenspektrum tauchen aber noch zwei weitere Bruchstücke als intensive Peaks auf, die auf eine Folge-Fragmentierung des cyclischen Kations zurückzuführen sind. In der folgenden Abbildung sei dies verdeutlicht:

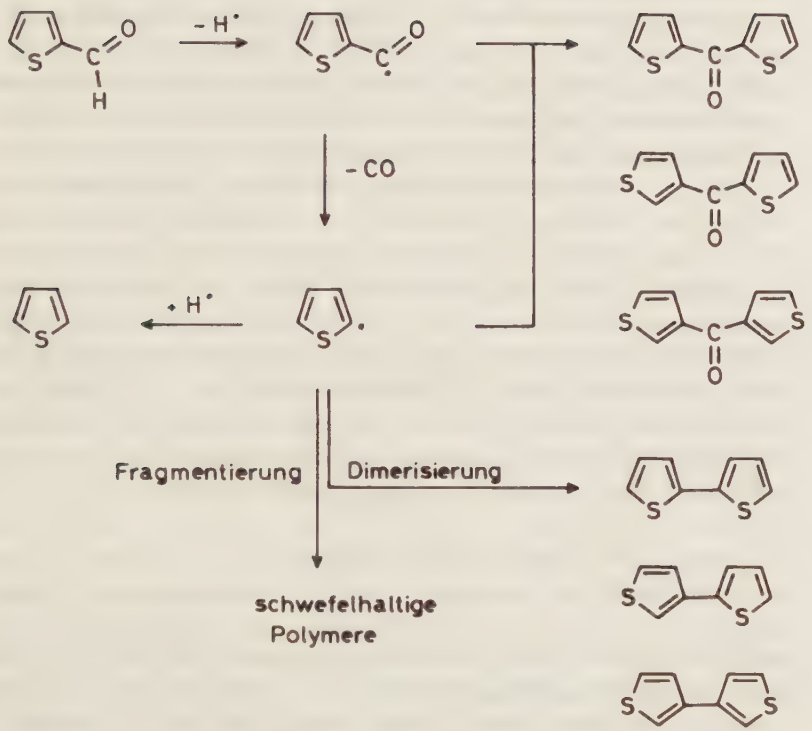


Die hohe Energie von 70 eV im Massenspektrometer reicht aus, um das Thienylium-Kation auf zwei verschiede Wegen zu spalten. Der erste (im Bild obere) Weg fragmentiert den Ring zwischen der 1,2- und der 4,5-Stellung und führt zu je einem C_3- und einem HCS-Teilchen, während der zweite Spaltungsweg zwischen der 1,2 und 3,4-Stellung unter Acetylen-Eliminierung ein Thiirin-System entstehen lässt[51]. Diese heterocyclischen und olefinischen 3-Ring-Fragmente sind für die Massenspektren von 5-Ring-Monoheterocyclen charakteristisch, entsprechend der Bildungstendenz schwankt die relative Intensität aber je nach Heteroatom (eigenes Ergebnis).

Frühere, auf Anregung von H. Wynberg[52] selbst durchgeführte Plasma-Untersuchungen an S-Heterocyclen vom Fluoren- und Fluoren-9-on-Typ, hatten gezeigt, dass hier die Schwefelabspaltung eines Konkurrenzreaktion zur Decarbonylierung darstellt. Bei den vorliegenden Arbeiten wurde sowohl im cw-Plasma als auch im Pulsplasma der Bildung der Dithienyle, Dithienylketone und Dithienyldiketone, Dithienylocydopentadienone und Dithienylene besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da die klassische Synthese dieser Verbindungen recht aufwendig ist.

In allen Ansätzen der Plasmolyse von Thiophen-2-aldehyd mit der neu konstruierten Anlage, d.h., bei gepulsten und cw-Versuchen, wurden die Strukturisomere der Dithienyle und Dithienylketone neben Thiophen als Hauptprodukt gefunden.

Bei allen Versuchen konnten die Isomeren durch ihre Massenspektren identifiziert werden. Mit Hilfe von Vergleichssubstanzen aus der Zusammenarbeit mit H. Wynberg gelang ausserdem durch Zumischen die gaschromatographische Zuordnung der 2,2'-Isomeren. Die umseitige Übersicht erläutert das Entstehen dieser Verbindungen.



Der Anteil der Dithienylketone trat bei höheren HF-Energien zugunsten der Dithienyle zurück. Eine signifikante Zunahme der Ketone unter Pulsbedingungen war nicht festzustellen, wohl aber konnten bei einem Pulsplasma mit kleinem Tastverhältnis (0,1) bei einer Pulsfrequenz von 5 kHz zum ersten Mal Terthienyle nachgewiesen werden. Da bei diesem Ansatz die übrigen Parameter und relativen Produktverteilungen identisch mit den sonst erhaltenen Werten waren, könnte auf einen Einfluss der Pulsbedingungen geschlossen werden. Speziell bei kleinen Tastverhältnissen ist aber der mögliche Fehler in der

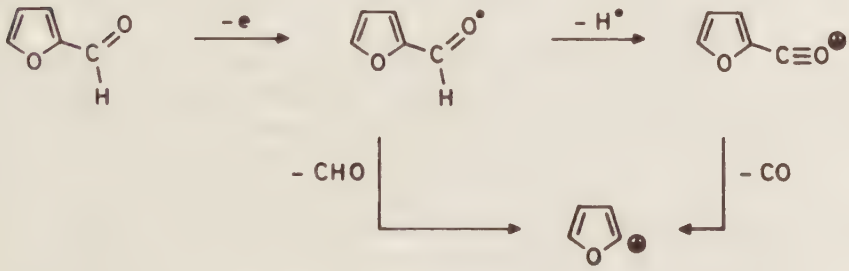
HF-Leistungsmessung sehr gross (~ 20%), so dass die Terthienyl-Entstehung auch auf eine erhöhte Decarbonylierungsrate der Dithienylketone bei erhöhter HF-Leistung zurückgehen könnte. Mit letzter Sicherheit können das nur ausgedehnte Versuchsreihen mit feiner wechselseitiger Abstufung der elektrischen Parameter unter Konstanthaltung der übrigen Werte wie Durchsatz und Dampftemperatur klären.

Bei hohen HF-Energien nimmt bei allen Carbonylverbindungen die CO-Eliminierung zu, bei niedrigen Leistungen treten entsprechend die Keto-Verbindungen in den Vordergrund, gleichzeitig nimmt allerdings der Umsatz ab. Mit der neuen Anlage war es möglich, bei extrem niedrigen Leistungen (5W) unter voller Anpassung (SWR = 1,5) und damit verlässlichen Messbedingungen eine Puls-Glimmentladung mit Thiophen-2-aldehyd zu betreiben. Dies war bei den erwähnten früheren Untersuchungen nur nach drastischer Reduzierung des Dampfdrucks und damit der Durchsatzgeschwindigkeit möglich.

Zusammengefasst ergibt sich folgendes: Die Produktspektren der Umsetzung von Thiophen-2-aldehyd bei niedrigen HF-Energien ergaben für cw- und Pulsbetrieb weitgehend übereinstimmende Werte. Die Energieabhängigkeit des Dithienyl/Dithienylketon-Verhältnisses tritt bei beiden elektrisch unterschiedlichen Plasmaarten in gleichem Umfang auf. Bei einem Pulsplasma mit extremen elektrischen Werten konnten zum ersten Mal Terthienyle nachgewiesen werden. Die intramolekulare Konkurrenzreaktion der Abspaltung von Schwefel und schwefelhaltigen Fragmenten trat bei allen Plasmaversuchen im wechselndem Umfang auf. Sie konnte durch die Anwendung von Pulsplasmen gegenüber cw-Ansätzen nicht signifikant beeinflusst werden und erschwerte die Versuche erheblich. Ihr Anteil nahm proportional zur cw- bzw. mittleren HF-Leistung zu, auch wenn kleine Tastverhältnisse und damit sehr hohe Momentanleistungen angewendet wurden. Die Moleküle kummulieren also während ihres Aufenthalts im Brennraum die zugeführte Energie und zerfallen dann entsprechend dem aufgenommenen Energiebetrag.

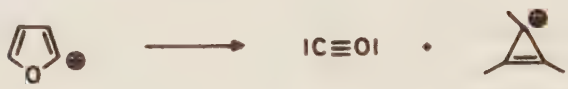
d) Furan-2-aldehyd (Oxol-2-al)

Das Massenspektrum von Furan-2-aldehyd (MG 96) zeigt die für Aldehyde charakteristische Abspaltung des Aldehyd-Wasserstoffs (M 95, M-1), sowie der gesamten Aldehydgruppierung (M 67, M-29[53]). Durch CO-Eliminierung aus dem M-1-Bruchstück entsteht ebenfalls das Furylium-Kation M-29. Das folgende Schema soll dies veranschaulichen:



Im Furan besteht mit Hilfe eines Elektronenpaares des Ringsauerstoffs die Möglichkeit zur Ausbildung eines cyclisch konjugierten Systems mit 6 π-Elektronen. Es erfüllt die Hückel-Regel 4n+2 für n = 1, und müsste aromatischen Charakter zeigen. Das Heteroatom stört durch seine ausgeprägte Elektronegativität die cyclische Konjugation durch Elektronenzug auf die π-Bindungen, sein kleiner Atomradius erschwert die Überlappung der nichtbindenden Orbitale mit den π-Orbitalen der C-C-Doppelbindungen. Dadurch wird die Zahl und Wichtung der mesomeren Grenzstrukturen und somit eine extreme Absenkung des Energie-Grundzustands entgegen den Verhältnissen bei Benzol beschränkt. Diese "verringerte Aromatizität" erklärt die Reaktionsweise bei chemischen Umsetzungen, aber auch das Verhalten des Furan-2-aldehyds im Massenspektrometer. Das Furylium-Kation liegt auf Grund der vorerwähnten Effekte ener-

getisch so hoch, dass die Fragmentierung in zwei stabile Produkte günstig ist.

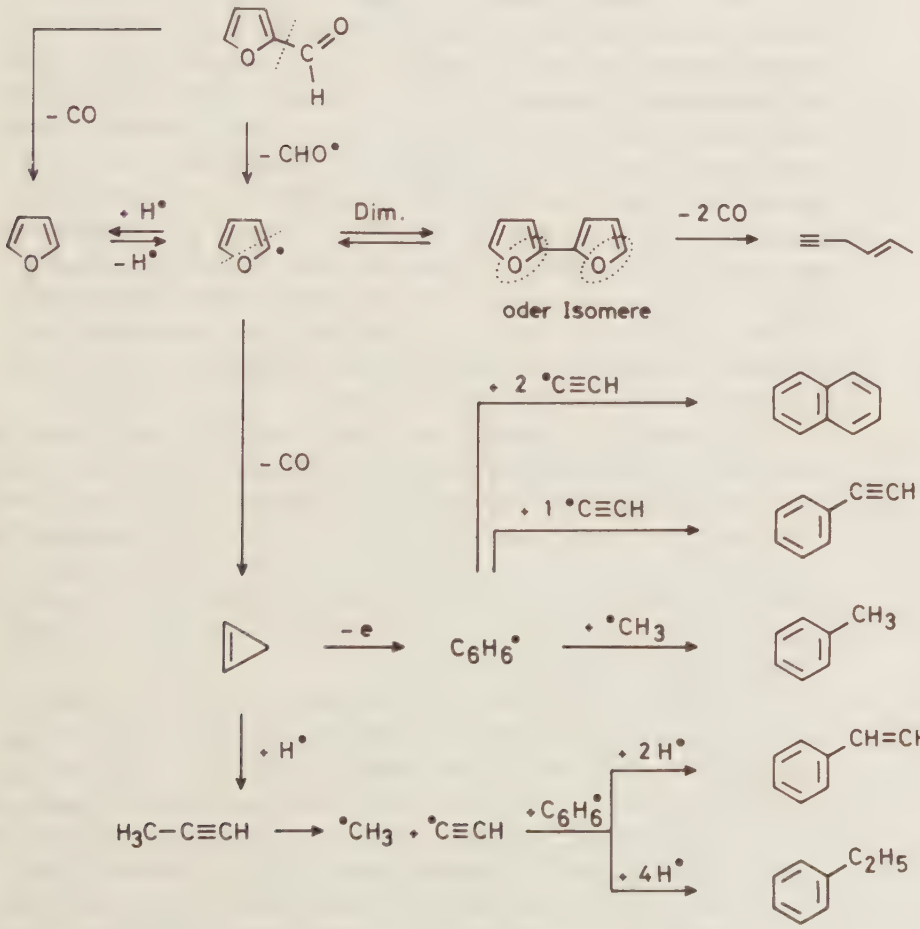


Die Elektronenstruktur des CO-Moleküls (ähnlich N_2) und die Stabilität des Cyclopropenyl-Kations erleichtern die decyclisierende Fragmentierung des Furylium-Kations ausserordentlich.

W. Honefeld[45] hatte Furan-2-aldehyd im 50 Hz-Hochspannungsplasma bei unterschiedlichen Bedingungen umgesetzt und als Hauptkomponenten Furan und Propin als primäre bzw. sekundäre Decarbonylierungsprodukte erhalten. Die Verbindungen Difuryl, Difurylketon und Difuryl-diketon konnten nicht nachgewiesen werden. Im Lauf seiner Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass Umsetzungen im 50 Hz-Plasma grundsätzlich sehr schonend verlaufen. Die Fortführung der Plasmolysen von Furan-2-aldehyd mit gepulsten HF-Plasmen erschien also äusserst interessant.

Wie bei allen Substanzen in der vorliegenden Arbeit wurde der Furan-2-aldehyd zuerst durch cw-Plasmen destilliert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse in der Produktverteilung entsprechen weitgehend denen von W. Honefeld. Selbst unter äusserst schonenden Bedingungen wie z.B. niedrigst mögliche HF-Energie und kleinste Plasmazone decarbonyliert der Aldehyd zu CH-Bruchstücken, die sich durch Wasserstoff-Einfang stabilisieren oder durch Reaktion mit grösseren Bruchstücken absättigen können. Bei den cw-Ansätzen tritt der Propin-Anteil neben dem monodecarbonylierten Heterocyclus in den Vordergrund, während Sekundärprodukte wie z.B. Naphtalin oder Hexen-2-in-5 nur knapp an der gaschromatographischen Nachweisgrenze vorhanden sind.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Untersuchungen mit gepulster HF-Energie. Hier lassen sich mit merklichen Konzentrationen Produkte identifizieren, die deutlich auf den Zerfallsweg des Furan-2-aldehyds im Plasma hinweisen. Es sind dies eine Reihe von C_7 bzw. C_8 -Aromaten, sowie



Naphtalin und Difuryl. Die Carbonylverbindungen Difuryl-keton und Difuryldiketon konnten in keinem der Plasma-Ansätze nachgewiesen werden, ebenso fehlen Hinweise auf das Enstehen der Fluoren-9-on- bzw. Biphenylen-Analogen Difurylopentadienon bzw. Difurylen. Die vorstehende Abbildung soll die Plasmolyse des Furan-2-al verdeutlichen.

Der Plasma-Zerfallsweg deutet auf die relative Instabilität des Furan-Ringes hin. Die durch das Heteroatom gestörte cyclische Konjugation reicht nicht aus, um eine Ringöffnung unter CO-Eliminierung wesentlich zu behindern. Auch im gepulsten HF-Plasma ist eine selektive Abspaltung des Aldehyd-Wasserstoffs und eine Dimerisierung der Furanoyl-Fragmente nicht nachweisbar erfolgt. Die Überlegenheit des Pulsplasma als extrem schonende Methode beweist sich aber im Auftreten von Difuryl, das bei keinem der Dauerstrich-Ansätze und der 50 Hz-Versuche nachgewiesen werden konnte. Bei den nicht gepulsten Untersuchungen treten die Sekundärprodukte Toluol, Äthylbenzol, Styrol, Phenylacetylen, Naphtalin zugunsten von Propin und sonstigen niedrigmolekularen, nicht identifizierten Bestandteilen zurück.

Die Genese des Hexen-2-in-5 kann -wie im Formelschema gezeichnet- durch zweifache Decarbonylierung des Difuryls oder aber durch Dimerisierung von Propin erfolgt sein. Der Strukturvorschlag basiert hauptsächlich auf der Interpretation des Massenspektrums der Verbindung mit u.a. sehr intensiven M-1- und M-39-Fragmenten, die eine Hexen-2-in-5-Struktur gegenüber anderen, konjugierten Strukturen (lineares Hexatrien) wahrscheinlicher erscheinen lassen.

Die Ergebnisse seien kurz zusammengefasst und interpretiert: In cw-Plasmen niedriger Energie entstehen aus Furan-2-aldehyd Toluol, Propin und Furan als Hauptprodukt. Bei gepulsten Plasmen treten zusätzlich Folgeprodukte wie Hexen-2-in-5-, Äthylbenzol, Styrol, Phenylacetylen, Naphtalin und Difuryl in merklichen Konzentrationen auf. Dies deutet darauf hin, dass im gepulsten HF-Plasma noch schonendere Bedingungen als im Hochspannungsplasma herrschen. Auch wenn im vorliegen

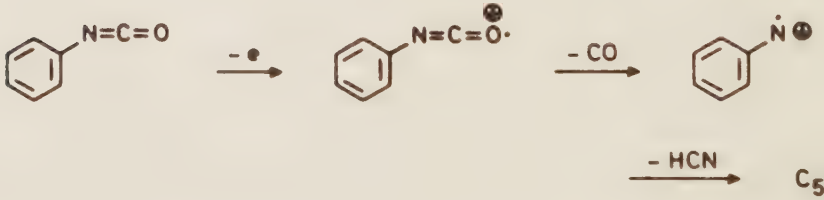
Fall keine Primärprodukte unter Erhalt des Aldehyd-Carbonyls gefunden wurden, weist das ungewöhnliche Produktspektrum auf unterschiedliche Umsetzungs-Verhältnisse zum cw-Plasma hin.

Die Synthese der erhaltenen Verbindungen lässt sich zwanglos dadurch erklären, dass viele im Plasma durch zweifache Decarbonylierung entstandenen C_3- und C_2-Bruchstücke in den Pulspausen aus dem Brennbereich gelangen, und sich in der Folgezone zu den erhaltenen Produkten kombinieren können [54]. Läge der Entstehungsort der C_7, C_8-Verbindungen in der Brennzone, so müsste deren gemeinsames Plasmaprodukt Benzol nachzuweisen sein, dies ist aber bei keinen der Ansätze gelungen. Im cw-Plasma dagegen fragmentiert die Mehrzahl der Bruchstücke durch fortwährende Energieaufnahme zu kleineren und kleinsten Molekülteilen, bevor sie die Plasmazone verlassen. Da dann zur Ausbildung grössere Moleküle im Auslaufbereich der Entladung nur statistisch unwahrscheinliche Vielfachstösse in Frage kommen, ist die Bildungshäufigkeit und damit Konzentration der höhermolekularen Produkte herabgesetzt.

Um eindeutige, quantitative Relationen zwischen elektrischen Parametern und chemischen Produktspektren aufstellen zu können, müssen auch bei Furan-2-aldehyd systematisch lange Versuchsreihen durchgeführt werden. Dies war nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, mag aber das Thema zukünftiger Untersuchungen sein.

e) Phenylisocyanat

Das massenspektrometrische Verhalten der Arylisocyanate unterscheidet sich eindeutig von dem der Arylcyanate. Letztere eliminieren leicht den ganzen OCN-Substituenten in einem Schritt und zeigen somit ein sehr intensives Phenylfragment $^{m}/e$ 77 neben den typischen Abbaufragmenten des Phenyl-Kations. Die Arylisocyanate weisen im Massenspektrum zwei charakteristische Fragmentierungen auf, die der Abspaltung zweier Bruchstücken mit sehr ähnlichen stabilen Elektronenkonfigurationen entsprechen. Im ersten Schritt eliminiert das Molekül Kohlenmonoxid und bildet ein Teilchen $^{m}/e$ 91, der Folgeschritt führt unter Ringöffnung und Abspaltung von HCN zu einem Fragment $^{m}/e$ 64. Das folgende Schema erläutert das beschriebene massenspektrometrische Verhalten.

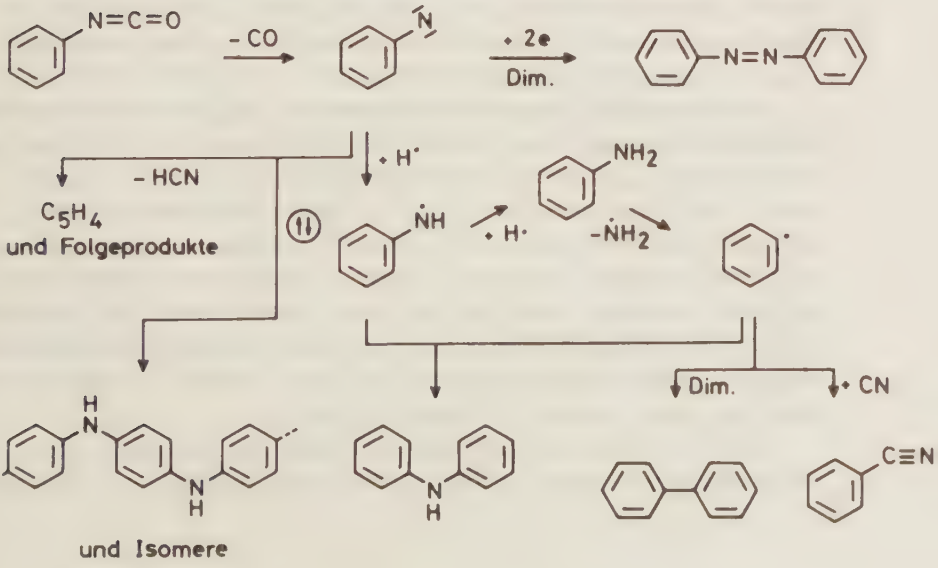


Thermische Zersetzungsversuche von Phenylisocyanat an einer Silberspirale führten zu keinem Ergebnis [55]. Wendet man zur Thermolyse bei 180° Überdruck an, so wird CO_2 abgespalten und Carbodiphenylimid gebildet [56]. Diese Verhaltensweisen konnten bei den eigenen Plasma-Versuchen [11] nicht aufgefunden werden. Hier zeigte das Produktspektrum der Plasmolyse Verbindungen, die in Einklang mit den massenspektrometrischen Fragmentierungen stehen. Das Phenylisocyanat erwies sich als extrem plasmolyse-empfindliche Verbindung, die bereitwilligst CO eliminierte und eine Phenylnitren-Chemie ablaufen liess. Durch Dimerisierung des Nitrens entstand Azo-

benzol, das sich aber nur in geringen Mengen nachweisen liess. Die apparativen Bedingungen erlaubten keine extrem niedrigen Betriebsenergien, so dass das Azobenzol unter fortwährendem Elektronenbeschuss in Phenyl-Radikale und Stickstoff zerfiel. Diese Phenylbruchstücke führten dann zu Produkten wie Benzol und Biphenyl.

Das cw-Plasmaverhalten dieser Verbindung war einer der Anlässe für Überlegungen, wie die Energieaufnahme eines Moleküls durch Änderung äusserer Parameter plasmaspezifisch unter Erhalt der Zündbedingungen beeinflusst werden könnte.

Bei den Ansätzen mit der neu konstruierten Anlage ergaben sich interessante Änderungen in den Produktverteilungen in Abhängigkeit von den energetischen Bedingungen. Zuerst soll kurz auf die Reaktionsweise des Phenylisocyanats im Plasma eingegangen werden. Die folgende Abbildung erleichtert eine Übersicht.



Das Molekül spaltet die stabile CO-Molekel ab, und es verbleibt ein Phenylnitren. Dieses reaktive Fragment ist für einen Grossteil der Sekundärreaktionen verantwortlich, eine Diskussion der möglichen Strukturen findet sich bei U. Schöch [13]. Unter Wasserstoffeinfang (2 H·) kann es zum Anilin reduziert werden, und durch Dimerisierung einschliesslich Elektroneneinfang kann es Azobenzol bilden. Erfolgt die Dimerisierung der Phenylnitrene nicht zwischen beiden Stickstoffen, sondern durch Angriff eines Stickstoffs am Phenylteil des anderen Moleküls und so fort, so können langkettige und verzweigte Oligomere und Polymere entstehen. Diese Reaktionsweise ist sehr wahrscheinlich, da das Phenylnitren ähnlich dem Carben dazu neigt, sein Elektronensextett am Stickstoff aufzufüllen, wofür das π-System des Phenylteils gut geeignet ist. In Analogie zu den Carben-Reaktionsweisen reagiert das Nitren dabei im reaktiven Singlett-Zustand mit sp^2-hybridisiertem Stickstoff, da nur dieser Singlett-Zustand zur Insertion zwischen CH-Bindungen fähig ist. Die Reaktionsprodukte der Nitrenpolymerisation ähneln den Vorstufen des sog. "Anilinschwarz", in dem sie dann oxidiert in chinoid-konjugierter Form vorliegen. Sie sind in jedem Plasma-Ansatz des Phenylisocyanats in grossem Umfang zu finden und lassen die Ausbeute der übrigen Produkte weniger attraktiv erscheinen.

Überträgt man die Betrachtungsweise auf die N-N-Dimerisierung des Phenylnitrens, so verläuft diese wahrscheinlicher unter Mitwirkung von sp-hybridisierten Triplett-Nitrenen. Das freie Elektronenpaar steht hier in einem 180°-Winkel zum C_1-Atom des Phenylringes und ist damit sterisch optimal zugänglich. Hinzu kommt, dass das Nitren im Triplett-Zustand energetisch niedriger liegt als im Singlett-Zustand. Ein Zusammenbleiben der Fragmente nach dem zur Reaktion führenden Zweierstoss bis zur stabilisierenden Reduktion durch Elektroneneinfang ist dann relativ wahrscheinlicher.

Zur Erklärung der Benzonitril-Genese bieten sich im wesentlichen zwei Wege an. Einerseits kann man sich vorstellen,

dass sich der angeregte Isocyanatsubstituent in einem vorgelagerten Gleichgewicht zum Nitriloxid umlagert und im zweiten Schritt den endständigen Sauerstoff eliminiert, wobei das energetisch niedrige Nitrilbruchstück entsteht. Andererseits kann angenommen werden, dass die aus der decyclisierenden Fragmentierung des Nitrens resultierenden HCN-Teilchen mit den aus der Azobenzol-Zersetzung stammenden Phenylfragmenten kombinieren. Bei einer im ersten Fall ebenso denkbaren Isomerisierung der angeregten Isocyanatgruppierung zum Cyanatsubstituenten, wären im Plasma ebenfalls Phenylfragmente zu erwarten, da hier -wie im Massenspektrometer- der komplette Substituent abgespalten werden dürfte. Phenylbruchstücke sind ebenso als Folgeprodukte der Anilinplasmolyse zu erwarten. Welche Kombination der erwähnten Teilreaktion besonders zum Benzonitril-Anteil beiträgt, kann aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht abgelesen werden.[54)]

Das Diphenylamin zählt auch zu den Folgeprodukten des Anilin-Plasmas[13)].

Die Umsetzungen von Phenylisocyanat zeigten eine Abhängigkeit der Produktverteilung von elektrischen Parametern am deutlichsten von allen bisher untersuchten Verbindungen. Auch hier bedarf es systematischer, fein abgestufter Messreihen zur Gewinnung lückenloser quantitativer Aussagen über die Zuordnung der unterschiedlichen elektrischen Änderungen zu Variationen in der chemischen Produktverteilung.

X. Elektronischer Teil

a) Wahl der Trägerfrequenz

Ab Frequenzen von etwa 0,5 MHz nach oben können mit vertretbarem Aufwand elektrodenlos Niederdruck-Glimmentladungen betrieben werden. Bei den bisherigen Untersuchungen konnte eine signifikante Abhängigkeit der chemischen Produktverteilung von der Frequenz des äusseren Feldes nicht nachgewiesen werden[57]. Die Wahl der Senderfrequenz wird deshalb von praktischen und elektronischen Gesichtspunkten diktiert.

Für die untere Frequenzgrenze ist die theoretische cut-off-Frequenz[14] zu berücksichtigen. Beachtet man gleichzeitig die mechanischen Abmessungen der Glasapparatur bei Plasmaumsetzungen im Labormasstab, günstige LC-Verhältnisse der Generatorschwingkreise und gut zu handhabende Werte der Koppelelektroden, so erscheinen Frequenzen von 5-50 MHz als gut brauchbar. Zu höheren Frequenzen hin kommen bei kapazitiver Kopplung die Kapazitätswerte der Elektroden in die Grössenordnung der Schwingkreiswerte. Damit erschwert sich nicht nur der Abgleich der HF-Bauteile, es zeigt sich auch eine zunehmende Empfindlichkeit des Abgleichs gegenüber Veränderungen im Plasmaraum (Dipolmomente, Druckschwankungen,....) und parasitären Kapazitäten (Stative, Hand,....). Die kleinen und kleinsten Windungszahlen der Spulen bei induktiver Einkopplung sind für eine einfache Handhabung aus denselben Gründen nicht geeignet. Koaxiale Schwingkreise (z.B. Topfkreise) im Bereich bis ca. 1 GHz und Mikrowellenresonatoren bei noch höheren Frequenzen sind im Laborbetrieb nicht so flexibel zu handhaben wie die Schwingkreise im KW-Bereich. Hinzu kommt, dass der Preis der erforderlichen Geräte dem Gang der Frequenz folgt.

Kommt man schliesslich in das Gebiet, in dem die Wellenlänge des HF-Generators die Grössenordnung des Reaktionsrohr-

Durchmesser erreicht, so erhält man innerhalb der Plasmazone erhebliche Feldstärke-Gradienten. An den Stellen höchster HF-Feldstärke verkohlt die umgesetzte Substanz sehr leicht, die abgelagerten Schichten nehmen weiter und oft noch besser Energie auf. Dies führt rasch zu einer lokalen Überhitzung der Wand des Reaktionsrohres und kann sie u.U. sogar zum Schmelzen bringen. Durch die starke Erwärmung des Rohrmaterials werden pyrolyse-ähnliche Bedingungen geschaffen. Verwendet man spezielle Mikrowellenresonatoren "slow-wave-structures"[58]), so können diese Effekte stark gemildert werden.

Den vorstehenden Überlegungen entsprechend, kam für die Untersuchungen eine Generator-Trägerfrequenz im KW-Bereich in Betracht. Für die Fernsteuerfrequenz 13,56 MHz sind preiswerte Bauteile im Handel, die ersten beiden Oberschwingungen (27,12 und 40,68 MHz) sind ebenfalls Fernsteuerfrequenzen, etwaige HF-Störungen der Harmonischen beeinflussen also keine kommerzielle Nachrichtendienste. Selbstverständlich wurde ungeachtet dieser Tatsache bei den Geräten auf geringstmögliche Störstrahlung Wert gelegt. Die elektrischen Werte der Schwingkreisbauteile liegen bei der gewählten Frequenz (13,56 MHz) für die Handhabung unproblematisch.

Kommerzielle Geräte, die sich zur Untersuchung gepulster HF-Plasmen eignen, waren bei Beginn der Arbeit entweder überhaupt nicht oder nicht zu vertretbaren Preisen erhältlich. Eine Prüfung der Schaltungs- und Baukonzepte von billigen kommerziellen Sendern (Surplus-Material) und Amateurfunkgeräten ergab, dass bei diesen die Kosten für Abänderungen zur Vergrösserung des Leistungs-Einstellbereichs, zur Erhöhung der Stabilität der Ausgangs-Werte (Leistung-Frequenz), zur Erweiterung des Modulationsfrequenzbereichs u.a. zusammen mit dem Einkaufspreis immer wesentlich höher lagen als der finanzielle Aufwand für eine selbstkonstruierte Anlage. Innerhalb der zur Verfügung stehenden Mittel kam also nur der

Eigenbau in Frage. Selbstverständlich erstreckte sich die Eigenarbeit nicht auf preisgünstige Hilfsgeräte, wie z.B. Durchgangsleistungsmesser, Oszilloskope, SWR-Messgeräte, usw....

Aus den genannten Gründen wurden die elektronischen Schaltungen selbst entworfen, berechnet und ausgeführt (Layout, Platinenbearbeitung und -bestückung). Verdrahtung, sowie Entwurf und Zusammenbau der mechanischen Teile war eigene Arbeit, während die Gehäuse- und Chassisteile nur in kleinem Umfang selbst, zum grösseren Teil nach Vorlage von Skizzen mit Mass- und Materialangaben von der Hauswerkstatt angefertigt wurden. Es konnten auf diese Weise Geräte geschaffen werden, die ohne teuren, unnötigen Ballast die gewünschten Untersuchungen zur Optimierung der HF-Energie-Einkopplung ins Plasma und die Untersuchungen über gepulste Plasmen ermöglichten. Die selbstgebauten, "verstandenen" Gerätekonzepte erlaubten zudem die schnelle und gezielte Abstimmung, Abwandlung, Ergänzung oder Reparatur der elektronischen Schaltungen nach unmittelbar aus der Anwendung im chemischen Labor erwachsenden Notwendigkeiten.

Bei der Auswahl der aktiven Bauteile für den HF-Generator wurde ein Kompromiss geschlossen. Der Steuersender wurde in allen Stufen mit modernen HF-Transistoren (RCA) bestückt, während die Leistungsstufe (800 W) mit einer HF-Tetrode (TFK) aufgebaut ist. Grundsätzlich könnte auch dieser Teil mit Halbleitern versehen werden, die Industrie bietet die in Frage kommenden Hochleistungs-Typen zur Zeit aber noch nicht zu vertretbaren Preisen ab. Das Parallelschalten mehrerer Leistungstransistoren zum Erreichen der Ausgangsleistung von 800 W brächte einen erhöhten elektronischen Aufwand mit sich, wobei auch bei dieser Lösung der finanzielle Aufwand den eines Röhrenverstärkers übersteigen würde. Aus diesen Gründen wurde eine Hybrid-Anlage aufgebaut.

Im folgenden wird kurz auf die Funktion der Teilstufen der Anlage eingegangen. Zur Ergänzung sei auf die Fachliteratur verwiesen[59]. Die Schaltungen sind, soweit möglich, in

Drucktechnik ausgeführt. Bei den HF-Geräten wurde auf minimale Störstrahlung (Filter, Abschirmung) Wert gelegt. Eine genauere Beschreibung mit Angabe der Dimensionierungsunterlagen, des mechanischen Aufbaus und detaillierter Messwerte würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Aus diesem Grund werden auch die Hilfsgeräte (z.B. Experimentier-Regelnetzteil, Impedanzmessbrücke, Vielkanalschalter), deren Konstruktion für die Entwicklung der Anlage erforderlich war, nicht beschrieben.

b) Der Steuersender

Die Zusammenschaltung der Teilstufen des Steuersenders ist aus dem Blockschaltbild (Abb. 24) ersichtlich.

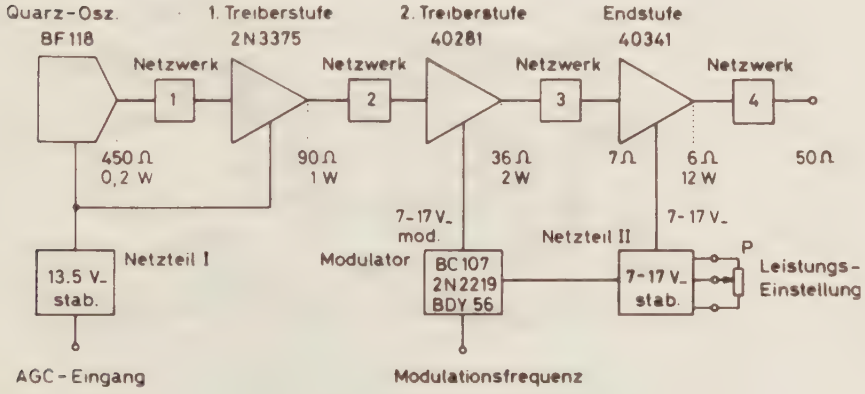


Abb. 24 Blockschaltbild des Steuersenders

1) Oszillator (Abb. 25)

Der Quarzoszillator arbeitet in Basisschaltung mit innerer kapazitiver Rückkopplung. Hier wird der Quarz (f_o = 4,52 MHz, U_{max} bei $3 \cdot f_o$) in Serienresonanz betrieben, wobei der Kollektor-Schwingkreis auf die dritte Harmonische (13,56 MHz) abgestimmt ist. Durch induktive Auskopplung der Hochfrequenz ist neben der galvanischen Trennung noch eine Anpassung an den Eingangswiderstand der nächsten Stufe möglich. Zusammen mit dem Emitterwiderstand R_3 sorgt der Basisspannungsteiler R_1, R_2 für einen stabilen Arbeitspunkt. Die im Prinzipschaltbild (Abb. 25) angegebene Ausgangsleistung wurde bei (idealer) ohmscher Anpassung über eine oszilloskopische Bestimmung der HF-Spitzenspannung errechnet.

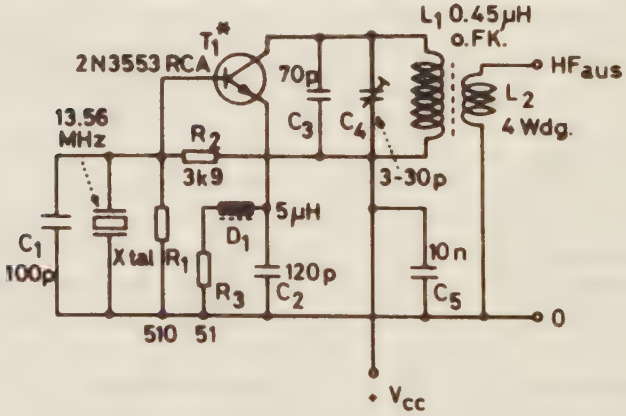


Abb. 25 Oszillator

2) 1. Treiberstufe (Abb. 26)

Der Transistor T_2 arbeitet im C-Betrieb. Sein Emitterwiderstand $R_{4,5}$ gewährleistet eine genügende Gleichstrom-

gegenkopplung, um ein thermisches Weglaufen der Stufe zu verhindern. Er ist durch C_6 für hohe und C_7 für niedrige Frequenzen entkoppelt. Zusätzlich schliesst die Eingangsdrossel D_2 ($Z \sim 426\,\Omega$) tiefe Frequenzen kurz. Der Kollektor liegt an der Mittelanzapfung der Spule und somit nur an einem Teil ihres Blindwiderstandes. Trotz des dadurch erhöhten Kollektorstromes bleibt hier die Kollektor-Masse-Induktivität der Spule genügend gross, um die im C-Betrieb entstehenden Oberwellen ausreichend zu unterdrücken. Der Kollektorschwingkreis wirkt dabei wie ein einkreisiger Bandpass, d.h., die Induktivität sperrt die tiefen Frequenzen und die Kapazität die hohen Frequenzen. Die Hochpunktkopplung am Parallelresonanzkreis gestattet über C_{12} eine gute Anpassung an die Folgestufe. Da die 3. Stufe pulsmoduliert werden soll, muss die Ausgangsleistung der vorliegenden Einheit so dimensioniert sein, dass die Anstiegszeiten der modulierten Stufe nur unwesentlich durch Einschwingvorgänge verfälscht werden.

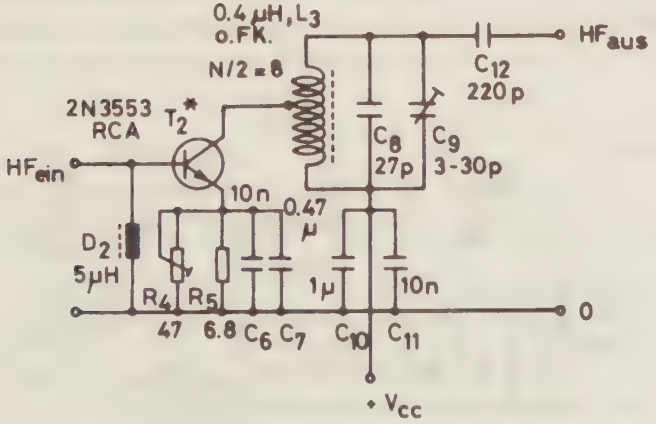


Abb. 27 1. Treiberstufe

3) 2. Treiberstufe (Abb. 28)

Durch die Emitterwiderstände $R_{6,7,8}$ wird ein stabiler C-Betrieb gewährleistet. Zur Unterdrückung der Stufenerregung auf Frequenzen unterhalb der Resonanzfrequenz sind die Kondensatoren C_{13} und C_{14} vorgesehen (starke Stromgegenkopplung für tiefe Frequenzen). D_3 wirkt für tiefere Frequenzen als Kurzschluss, D_4 und D_5 unterdrücken eine parasitäre Erregung auf höheren Frequenzen. Da Pulsmodulation vorgesehen ist, wurde die Kollektorspannung über eine Filterkette mit niedrigen Kapazitäten zugeführt (hohe Kapazitäten würden die Pulsform merklich verfälschen). Mit höheren Frequenzen und steigenden Leistungen wird der Transistor-Ausgangswiderstand zunehmend niederohmig, so dass Parallelresonanzkreise nur über ein hohes Übersetzungsverhältnis an den Kollektor geschaltet werden können. Infolge des ungünstigen Kopplungskoeffizienten ergeben sich dann schlechte Stufenwirkungsgrade. In der vorliegenden Stufe wird die notwendige Transformation deshalb durch Spannungsteilung an einem Serienausgangskreis erzeugt. Die Ausgangsimpedanzen des Transistors müssen hier in die Schaltungsauslegung einbezogen werden.

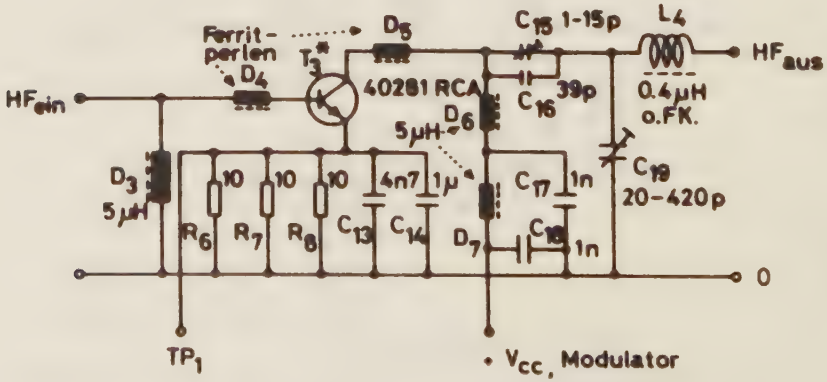


Abb. 28 2. Treiberstufe

4) Endstufe (Abb. 29)

Auch diese Stufe arbeitet zugunsten eines hohen Wirkungsgrades im C-Betrieb. Wie bei der 2. Treiberstufe wird die Basis-Vorspannung in Sperrichtung durch den Emitterwiderstand ($R_{9,10,11}$) automatisch erzeugt. Ein externer Basisspannungsteiler ist nicht erforderlich, deswegen bleibt die Kollektor-Emitterdurchbruchspannung unbeeinflusst. Ohne kapazitive Überbrückung von $R_{9,10,11}$ wäre der Transistor sowohl für Gleichspannung als auch für Wechselspannung gegengekoppelt, d.h., die Stufenverstärkung würde stark zurückgehen. Die Emitterverblockung durch $C_{20,21}$ bedeutet für die Betriebsfrequenz einen Kurzschluss gegen Masse, (gleichzeitig wird die Serieninduktivität von Zuführungen und Kondensatorbelägen teilweise kompensiert). Die Erregung des Verstärkers auf Frequenzen unterhalb der Betriebsfrequenz wird neben der starken Gegenkopplung im Emitter auch durch relativ hohe Abblockkapazitäten und die Drossel D_8 verhindert, während der parasitären Erregung bei höheren Frequenzen durch die Ferritperlen $D_{9,10,11}$ begegnet wird. L_5 kompensiert die Transistorausgangskapazität

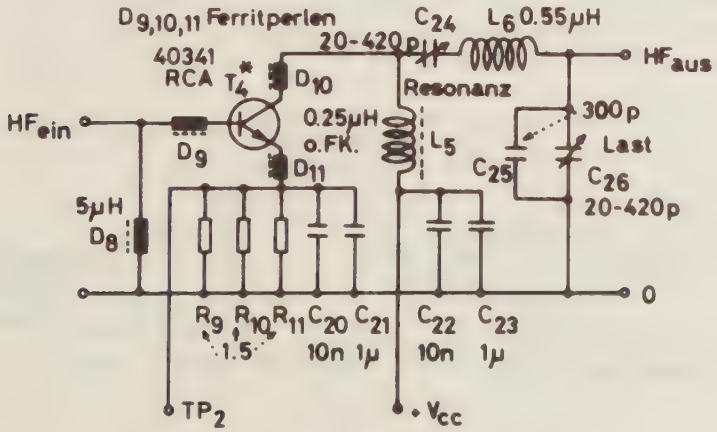


Abb. 29 Endstufe des Steuersenders

und wirkt als Gleichstromzuführung mit sehr hohem HF-Widerstand. Wegen des niedrigen Kollektor-Arbeitswiderstandes dient als Ausgangsschaltung wieder ein Serienresonanzkreis. Das Netzwerk gestattet eine Anpassung der Last an den Kollektorarbeitswiderstand und unterdrückt auch die Kollektor-Oberwellenströme.

Durch die Verwendung eines HF-Leistungstransistors (hier z.B. mit "overlay"-Struktur) mit überdimensionierten Leistungsdaten ist die Stufe gegenüber Fehlanpassung unempfindlich.

5) Pulsmodulator (Abb. 30)

Der Pulsmodulator ist ausschliesslich zur Übertragung digitaler Signale konzipiert. Das Signal gelangt vom Spannungsteiler R_1 (Modulationsgrad) kapazitiv gekoppelt ($C_{1,2}$) auf die Basis des einfachen Eingangsverstärkers T_1. Der Transistor erhält seinen Arbeitspunkt durch den Basisspannungsteiler $R_{2,3}$, der niedrige Kollektorwiderstand gewährleistet ein schnelles Durchschalten. Über $C_{3,4}$ wird das Signal auf den Eingang des Darlington-Paares $T_{2,3}$ gegeben. R_5 begrenzt den Basisstrom von T_2, R_6 wird auf minimales Überschwingen abgeglichen. Die verwendeten Darlington-Transistoren sind schnelle Schalter mit kleinen Anstiegs- und Abfallzeiten,

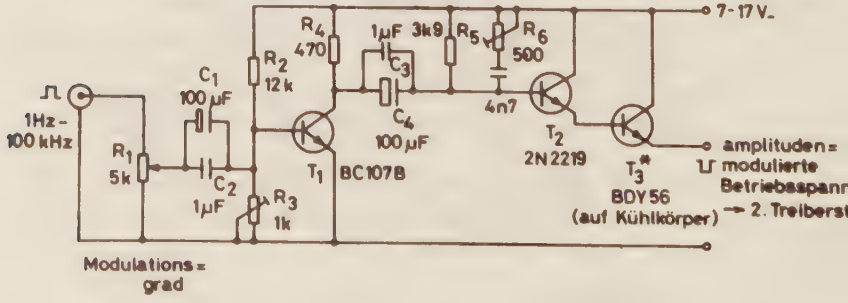


Abb. 30 Pulsmodulator

der Leistungstyp BDY 56 hat z.B. bei dem zu schaltenden Kollektorstrom (0,5 A) eine Abfallzeit < 500 nsec.

Am Emitter von T_3 liegt die Betriebsspannungszuführung der 2. Treiberstufe. An diese wird invertierte Spannung angelegt, d.h., eine positive Impulsflanke am Eingang des Modulators entspricht einer negativen Flanke des HF-Pulses. Der maximale Modulationsgrad der so erreichten Down-Modulation beträgt 95 %, d.h., ohne Betriebsspannung fliesst über die Transistorkapazitäten der modulierten Stufe etwas Steuerleistung aus der 1. Treiberstufe, die dann nach Verstärkung in der Endstufe als nichtmodulierbarer Grundpegel am Ausgang erscheint. Eine Unterdrückung dieses Pegels ist nicht erforderlich, da die C-Röhrenendstufe mit dem bedämpften Eingangskreis erst bei höheren Steuerleistungen durchschaltet. Am Leistungsausgang ist also eine 100 %ige Down-Modulation erreichbar.

6) Netzteile

Der Quarzoszillator und die 1. Treiberstufe erhalten ihre Betriebsspannung (13,5 V_) elektronisch stabilisiert aus der Schaltung Abb. 31 . Ihre Arbeitsweise entspricht weitgehend der Anordnung in Abb. 34 . Auf eine elektronische Strombegrenzung wurde hier verzichtet, an ihrer Stelle dient eine Schmelzsicherung (0,315 A fl.) als Überlastungsschutz. Der Kondensator C_3 verbessert das Ausregeln schneller Lastschwankungen. Der Minuspol liegt über einem Widerstand von R_6 = 0,68 Ω (zur Strommessung) an der Gerätemasse. Zur Kontrolle können Betriebsspannung und -strom (U_{R6}) über einen Wahlschalter mit geeigneten Vorwiderständen einem Messinstrument in der Frontplatte zugeführt werden.

Am Trimmer P kann die Ausgangsspannung fein eingestellt werden. Sie bricht zusammen, wenn die Basis von T_2 über den AGC-Eingang an Masse gelegt wird.

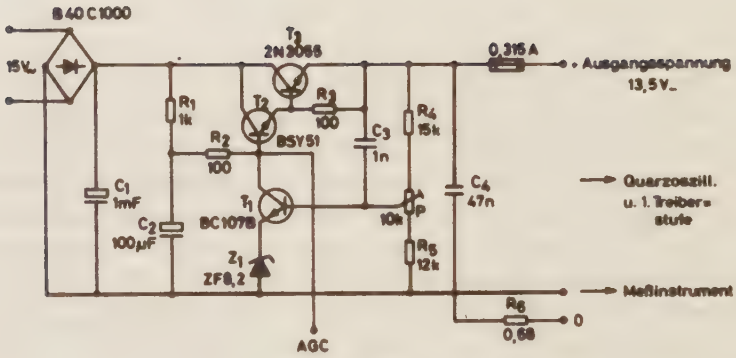


Abb. 31 Netzteil zur Versorgung des Quarzoszillators und der 1. Treiberstufe des Steuersenders

Die Endstufe und der Modulator (2. Treiberstufe) beziehen ihre Betriebsspannung ebenfalls stabilisiert aus einem zweiten Netzteil (Abb. 31 [60]). Es ist besonders impulsfest, d.h., es wurde so dimensioniert, dass es auch sehr schnelle Lastschwankungen einwandfrei ausregelt. Die relativ aufwendige Schaltung enthält eine Konstantstromquelle (T_3) zur Speisung der Referenzdiode D_6. Über T_4 werden die Ausgangstransistoren mit Basisstrom versorgt; $T_{8,9,10}$ dienen als Stellglied für die Ausgangsspannung. T_5 und T_6 bilden einen Differenzverstärker, der über T_7 mit konstantem Emitterstrom arbeitet. Ein definierter Teil der Ist-Spannung zum Soll/Istwert-Vergleich wird am Spannungsteiler R_{10}, P, R_{11} abgegriffen. Bei Abweichungen wird proportional auf den Sollwert nachgeregelt und mit der Referenzspannung von D_6 verglichen. Der Wert der Ausgangsspannung und damit die HF-Ausgangsleistung des Steuersenders wird am Potentiometer P eingestellt. Zur Unterdrückung der Schwingneigung (siehe auch C_5) werden alle Konstantstromquellen aus einer geson-

derten Speisespannung versorgt, die über das Siebglied D_1, C_3 von der nichtstabilisierten Betriebsspannung entkoppelt ist. Lässt infolge zu hohen Laststromes der Spannungsabfall an $R_{3,4}$ den Transistor T_1 durchschalten, so zündet der Thyristor T_2 und entzieht dem Stellglied soviel Basisstrom, dass nur noch ein ganz geringer Ausgangsstrom fliessen kann. Durch kurzzeitiges Unterbrechen des Laststromes wird die Schutzschaltung wieder in ihren Ausgangszustand zurückversetzt. Auch hier kann die Ausgangsspannung im Betrieb gemessen werden (s.o.). Der Betriebsstrom der 2. Treiberstufe bzw. der Endstufe kann über den Spannungsabfall am jeweiligen Emitterwiderstand kontrolliert werden (TP_1 in Abb. 28 , TP_2 in Abb. 29)

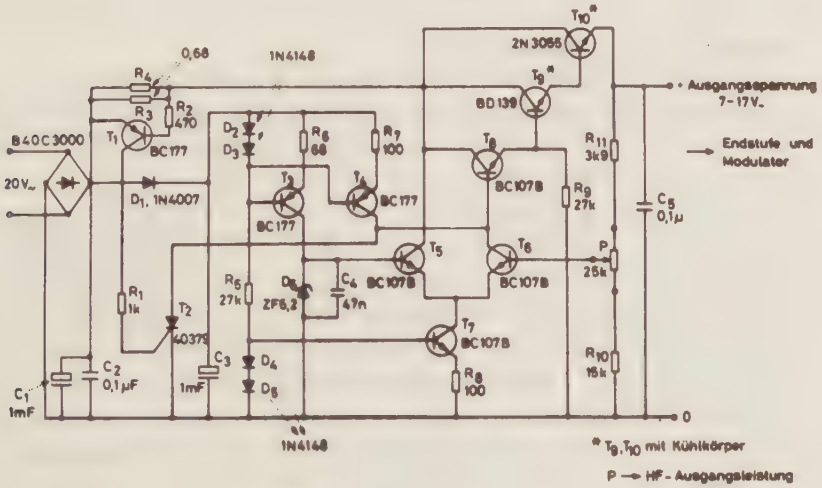


Abb. 32 Netzteil zur Versorgung der 2. Treiberstufe und des Pulsmodulators (Endstufe) im Steuersender

c) Die Leistungsstufe

1) HF-Teil (Abb. 33)

Der Leistungsverstärker arbeitet in Kathoden-Basis-Schaltung[61]. Der Arbeitspunkt der UKW-Tetrode kann durch Vorgabe der negativen Steuergittervorspannung bis in den C-Bereich gelegt werden[62]. Im vorliegenden Fall ergab sich bei U_{g1} = - 130 V ein C-Betrieb mit einem Wirkungsgrad von ca. 65 %. Nach dem Einschalten der Leistungsstufe erhält die Röhre RS 686 erst dann Schirmgitter- und Anodenspannung, wenn genügend negative Steuergittervorspannung anliegt und die Kathode vorgeheizt ist. Beide verzögert geschaltete Betriebsspannungen werden über Brückengleichrichter und CLC-Siebung hergestellt, die Gittervorspannung ist elektronisch stabilisiert und abgesichert.

Der Eingangskreis transformiert den Quellwiderstand des Steuersenders zur Leistungsanpassung auf den Röhren-Eingangswiderstand. Durch Fusspunktkopplung an den Spule in Verbindung mit dem Trimmer C_2 entsteht durch Transformation die im C-Betrieb am Steuergitter erforderliche hohe Gitterwechselspannung. Die Bedämpfung mit R_d und die beiden UKW-Fallen unterdrücken eine Selbsterregung der Stufe, durch R_d wird die steile Ansteuercharakteristik abgeflacht. Das Einstellen sehr niedriger Leistungswerte gelingt so ohne Schwierigkeiten. Der Steuerleistungs-Bedarf der Röhre muss um den Betrag der Bedämpfung höher liegen. Im gesamten Eingangsleistungsbereich ist trotz R_d ein eindeutiger Resonanzpunkt zu finden, das Stehwellen-Verhältnis ist bei allen Eingangsleistungen besser als 1,5.

Mit dem Widerstandstrimmer in der Heizleitung kann auf Brumm-Minimum abgeglichen werden. Das Anoden - π -Filter bietet eine gute Oberwellenunterdrückung und passt den Arbeitswiderstand der Röhre an den Ausgangswiderstand des Senders (50 Ω) an. Sollte der Auskoppelkondensator C_K wegen Über-

lastung einmal durchschlagen, so lässt der hohe Kurzschluss-Strom über D_a die Anodenstromsicherung ansprechen. Am HF-Ausgang können so niemals gefährlich-hohe Gleichspannungsanteile auftreten. Das Ausgangs-Signal einer Stehwellenmessbrücke am Ausgang lässt verzögert oberhalb eines vorwählbaren Schwellwerts die Betriebsspannung der ersten beiden Stufen des Steuersenders absinken. Auf diese Weise wird eine Zerstörung der Leistungsröhre bei länger anhaltenden hohen SW-Verhältnissen (Fehlanpassung) verhindert.

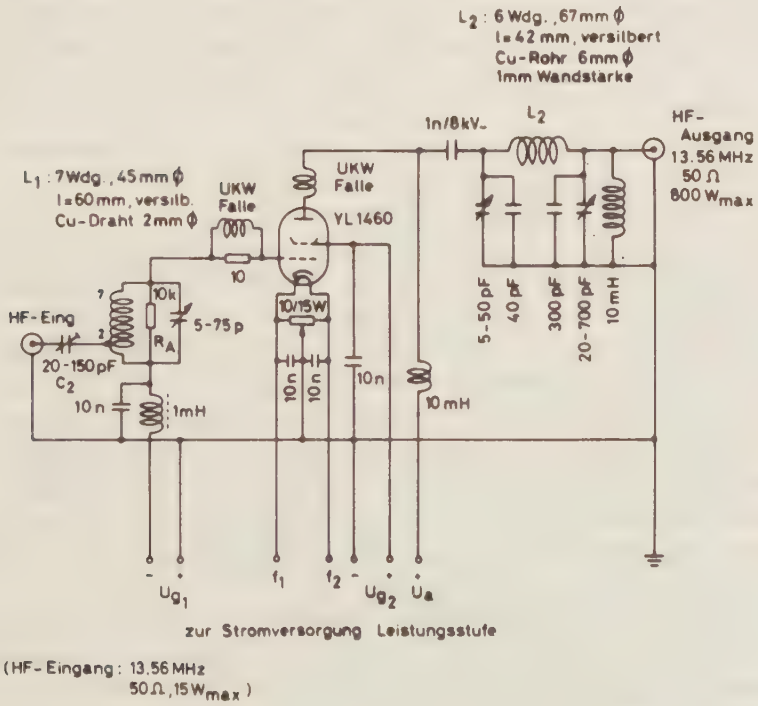


Abb. 33 HF-Teil der Leistungsstufe

2) Regelschaltung zur Spannungsstabilisierung (Abb. 34)
($-U_{G1}$, 130 V - 0,05 A)

Im eingeschalteten Zustand wird dem Referenzelement D_2/Z_2 über den Widerstand R_{15} ein Strom zugeführt, wodurch es aus dem Kennlinienknick heraus in einen Arbeitspunkt kleinen differentiellen Widerstandes gelangt. Die Temperaturkoeffizienten von D_2 und Z_2 haben entgegengesetztes Vorzeichen, so dass Verschiebungen des Arbeitspunktes auf Grund von Wärmeeffekten (Eigen- oder Fremderwärmung) stark vermindert werden. Der Transistor T_4 vergleicht den Sollwert (die Zenerspannung des Referenzelementes) an seinem Emitter mit der Ist-Spannung, die über den Spannungsteiler P_1, R_{16}, R_{17} seiner Basis zugeführt wird. Der Spannungsvergleich erfolgt also in der BE-Strecke von T_4 nach der Beziehung: $\Delta U = U_{ist} - U_{BE} - U_{soll}$. Die Regelabweichung ΔU steuert den Verstärker $T_4/R_{12,13}$. Liegt die Ist-Spannung höher als die Summe aus U_{soll} und U_{BE} (ΔU positiv), so fliesst durch T_4 auch ein grösserer Strom, d.h., der Spannungsabfall an $R_{12,13}$ wird grösser bzw. U_{CE} von T_4 wird kleiner. Da die Basis von T_5 das Kollektorpotential von T_4 aufweist, wird U_{BE} von T_5 ebenfalls kleiner. Als Folge vergrössert sich der Spannungsabfall an T_5, die Ausgangsspannung sinkt soweit ab, bis die Regelabweichung ΔU gleich Null geworden ist, d.h., bis die Ist-Spannung gleich der Summe aus der Soll-Spannung und U_{BE} von T_4 ist. Wird ΔU negativ, d.h., wird $U_{ist} < U_{soll} + U_{BE}$, so fliesst durch T_4 ein geringerer Strom, die Basis-Emitter-Spannung von T_5 wird grösser, der Spannungsabfall an T_5 nimmt ab, bis die Regelabweichung wieder Null ist.

Die Ausgangsspannung der Schaltung kann an P_1 eingestellt werden (Verhältnis der Teilwiderstände). Der Ausgangswiderstand von T_4 wurde aufgeteilt, mit C_3 ergibt sich damit eine verbesserte Brummsiebung.

Auch flinke Feinsicherungen haben eine relativ lange Ansprechzeit und zeigen bei schleichenden Überlastungen ein

relativ träges Verhalten. Um eine Zerstörung des Serientransistors T_5 zu verhindern, wurden folgende Sicherheitsmassnahmen getroffen:

a) Übersteigt der Spannungsabfall an R_{14} die Z-Spannung von D_3, so wird ein weiterer Anstieg des Ausgangsstromes durch Ableitung des Basisstromes von T_5 verhindert (unverzögerte Kurzschluss-Strombegrenzung!)

b) Übersteigt der Spannungsabfall an R_{14} die Durchlass-Spannung von D_1, so wird T_3 leitend. In der Folge ist T_2 gesperrt und T_1 kippt in den leitenden Zustand. Damit tritt an $R_{3,3}$ ein Spannungsabfall auf, der Thyristor wird über sein Gate gezündet und schliesst die vom Ladekondensator/Gleichrichter kommende Spannung über R_1 kurz. Die Sicherung wird durch den sehr hohen Kurzschluss-Strom (ca. 1 A)

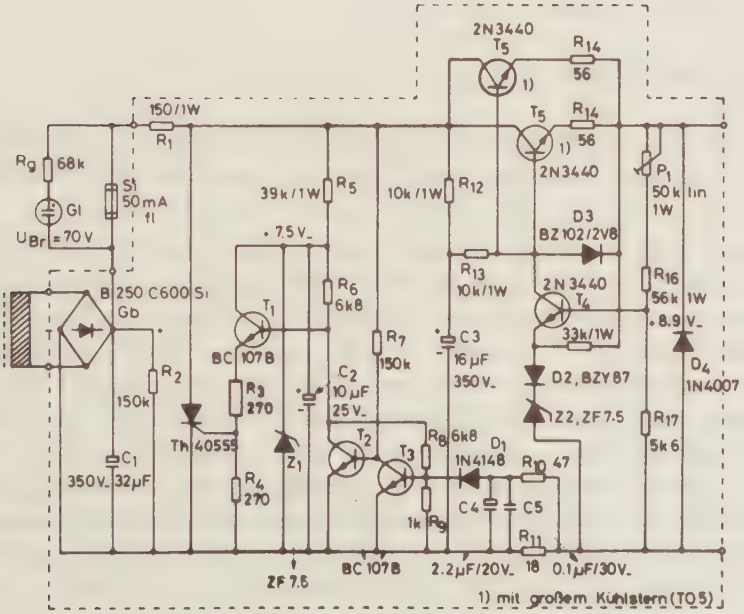


Abb. 34 Regelschaltung zur Spannungsstabilisierung
(130V - 0,05A)

äusserst schnell und sicher zerstört, und die über einen Widerstand parallelgeschaltete Glimmlampe leuchtet auf. Damit ist die Regelspannung vom Gleichrichterteil abgetrennt, der Thyristor löscht wieder. Um ein Ansprechen der Schaltung bei sehr kurzen Überstrom-Spitzen zu verhindern, ist der Diode D_1 ein Zeitglied $R_{10}/C_{4,5}$ vorgeschaltet. (Bei diesen Überstrom-Spitzen tritt die Sicherung a) schon in Tätigkeit).

Von der Möglichkeit durch den Thyristor die Basis-Anschlüsse der Serientransistoren $T_{5\ a,b}$ im Kurzschluss-Fall an Masse legen zu lassen, wurde hier abgesehen. Die Transistoren müssten dann die volle Leerlaufspannung aufnehmen können, das würde die Betriebssicherheit der Schaltung einschränken. Die Diode D_4 verhindert eine Zerstörung der Hochspannungstransistoren beim Auftreten von Fremdspannungen falscher Polarität am Ausgang.

3) Zeitverzögerungsteil[63] (Abb. 35)

Von den Röhrenherstellern werden zum Schutz der Kathoden in Leistungsröhren Vorheizzeiten von mindestens 30 sec. empfohlen, bevor die Anodenspannung angelegt wird.

R_1, P_1/C_1 und $R_{3,4}$ bilden eine Brücke, deren Nullzweig die BE-Spannung von T_1 beeinflusst. Bei Anlegen der Betriebsspannung lädt sich der Kondensator C über R_1, P_1 auf. Die BE-Diode von T_1 bleibt solange gesperrt, bis die Spannung an C ausreicht um T_1 durchzusteuern. Damit bekommt die Basis von T_2 positives Potential und seine Kollektor-Emitterspannung wird annähernd Null. Die Ladegeschwindigkeit von C ist bei gegebener Betriebsspannung von P_1 abhängig. Die Diode D_2 verhindert das Auftreten einer zu hohen Sperrspannung am Eingang von T_1. Wird die Betriebsspannung abgeschaltet, entlädt sich der Kondensator über die Diode D_1 und $R_{3,4}$

Die Schaltung ist dann wieder betriebsbereit.

4) Sicherheitsteil (Abb. 35)

Wird an eine beheizte Röhre ohne anliegende negative Gittervorspannung die Anodenspannung gelegt, so fliesst ein hoher Anodenstrom, der die Elektroden (auch ein vorhandenes Schirmgitter) schnell zerstört.

Die Bauteilkombination $R_8/D_3/R_7/D_4$, R_9, T_3 und R_{10} bildet ein sogenanntes NAND-Gatter (negative DT-Logik), dessen beide Eingänge die Kollektoren von T_2 und T_5 sind, und dessen Ausgang am Kollektor von T_3 liegt. Nur wenn der Transistor T_2 und der Transistor T_5 durchschalten, ist der Transistor T_3 nicht leitend. In diesem Fall bekommt T_4 an der Basis positives Potential und bringt das Relais zum Ansprechen. Der Transistor T_5 erhält über Z_1 und R_{14} positives Potential, wenn die von der Platine (Abb. 34) erzeugte Spannung grösser als die Zener-Spannung der Diode Z_1 (hier 110 V) ist. Bei dieser Gittervorspannung (und U_a = 1500 V) ist die Röhre RS 686 ohne HF-Signal gesperrt. Nach Anlegen der Betriebsspannung ist zunächst die BE-Diode von T_3 über R_8/D_3 und R_7/D_4 in Durchlassrichtung vorgespannt, da T_2 und T_5 geöffnet sind. Liegt nun eine Spannung von mehr als 110 V an der Diode Z_1, so wird diese leitend und lässt T_5 durchschalten (Z_2 schützt T_5 vor unzulässig hohen BE-Spannungen). Damit wird die Diode D_4 (U_F = 300 mV) gesperrt. T_3 bleibt aber durchgeschaltet, da D_3 über R_8 noch leitet. Erst wenn die an P_1 eingestellte Verzögerungszeit abgelaufen ist, schaltet auch T_2 durch und polt D_3 in Sperrichtung. Die Basis von T_3 bekommt nun über R_9 Null-Potential, T_3 kann öffnen und T_4 kann das Relais ansprechen lassen. Die Diode D_5 wirkt als "Freilaufdiode", d.h., sie schliesst die beim Abschalten der Betriebsspannung durch Induktion in der Erregerspule des Relais auftretende Spannungsspitze kurz und schützt somit den Schalttransistor T_4.

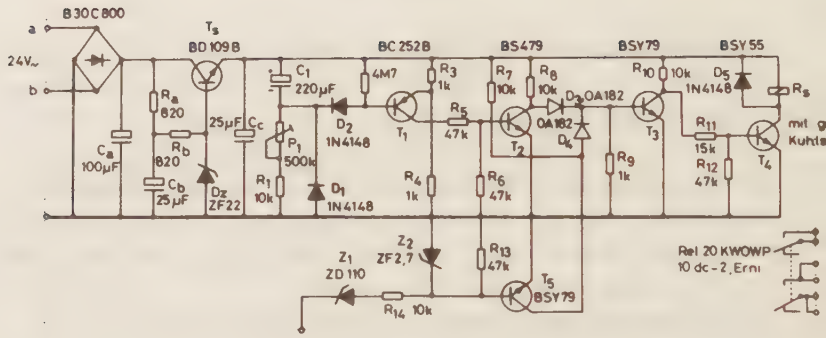


Abb. 35 Zeitverzögerungs- und Sicherheitsteil

5) Temperaturabhängige Lüftermotorsteuerung (TLMS-Stufe) 64) (Abb. 36)

Der Steuerteil der Schaltung erhält seine Betriebsspannung über die Gleichrichterbrücke und den Widerstand R_1 direkt aus dem Netz, die Z-Diode begrenzt die pulcierende Spannung (100 Hz) auf 18 V. Der Thyristor wird über eine RC-Impulszündschaltung mit einer pnp-npn-Transistorkombination als Triggerelement angesteuert. Die den Zündimpuls liefernde Kapazität (C) liegt nicht selbst in der Brücke, sondern wird über T_3 aufgeladen. Dessen Basispotential ist vom Widerstandsverhältnis in der Temperaturmessbrücke aus R_1, R_5 und dem Heissleiter (100 kΩ kalt, e - f) abhängig. Mit steigender Temperatur wird die Basis von T_3 negativer, da der Widerstand des Heissleiters abnimmt. Die Emitter-Kollektor-Strekke des Transistors T_3 wird somit niederohmiger, der Kondensator erhält also bei hoher Temperatur einen grösseren Ladestrom als bei niedriger Temperatur. Je nach Grösse des CE-Widerstands von T_3 eilt die Spannung an C und somit am Emitter von T_2 der Spannung an der Basis von T_2 mehr oder weniger nach. Wird die BE-Spannung von T_2 genügend negativ, d.h.,

geht die Diagonalspannung in der Brücke $R_{3,4,6,7}$ im abfallenden Teil der positiven Halbwellen durch Null, so beginnt in ihm ein Basisstrom zu fliessen. T_2 schaltet also durch und gibt der Basis von T_1 positives Potential, so dass dieser ebenfalls leitend wird. Der Kondensator kann sich nun über die beiden voll durchgesteuerten Transistoren $T_{1,2}$ den strombegrenzenden Widerstand R_2 und die Gate Kathoden-Strecke des Thyristors Th entladen. Letzterer wird dabei gezündet und löscht im Nulldurchgang der Wechselspannung wieder.

Meldet der Heissleiter eine hohe Temperatur, so wird der Kondensator schnell aufgeladen, die Schaltwelle der pnp-npn-Kippstufe wird eher erreicht, und der Thyristor kann zu Beginn des abfallenden Teils der positiven Halbwelle gezündet werden. Ein Durchschalten von $T_{1,2}$ im ansteigenden Teil der positiven Halbwellen ist nicht möglich, da die BE-Spannung von T_2 (pnp) während des Ladevorgangs an C auf jeden Fall positiv ist. Bei niedriger Temperatur des Heissleiters erfolgt die Kondensatorladung langsamer, der Thyristor wird verzögert gezündet, und die Netzspannung wird nur kurz an den Verbraucher gelegt. Der Zündverzug am Thyristor ist also umgekehrt proportional zur Temperatur des Heissleiters, d.h., ein Lüftermotor als Verbraucher läuft bei hohen Temperaturen schneller als bei niedrigen.

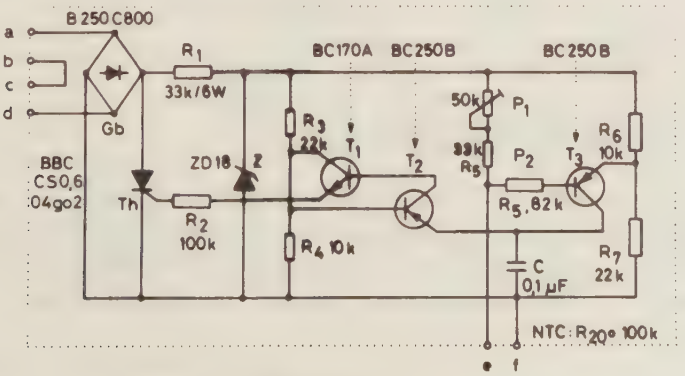


Abb. 36 TLMS-Stufe

6) SWR-Brücke (Abb. 37)

Bei SWR = 2,5 wird die Brücke mit C_3 und R_S so abgeglichen, dass der Schmitt-Trigger ($T_{1,2}$) kurz vor dem Kippen steht. Tritt ein Stehwellenverhältnis >2,5 auf, so schaltet T_2 den Ausgang an Masse. Diese Information wird benutzt, um die Betriebsspannung der ersten beiden Stufen des Steuersenders und damit die gesamte HF-Leistung zu reduzieren. Die Endröhre wird dadurch vor Überlastung geschützt.

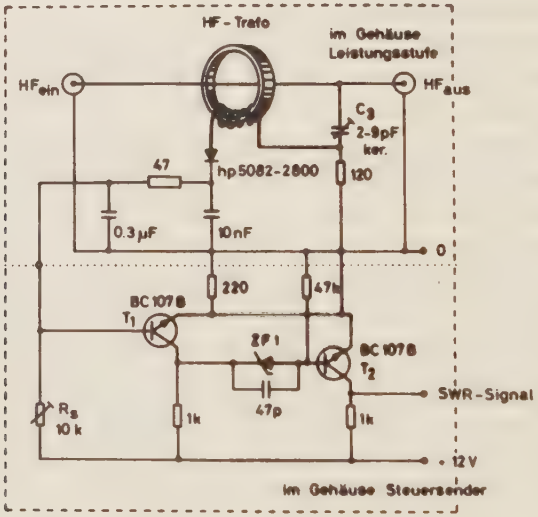
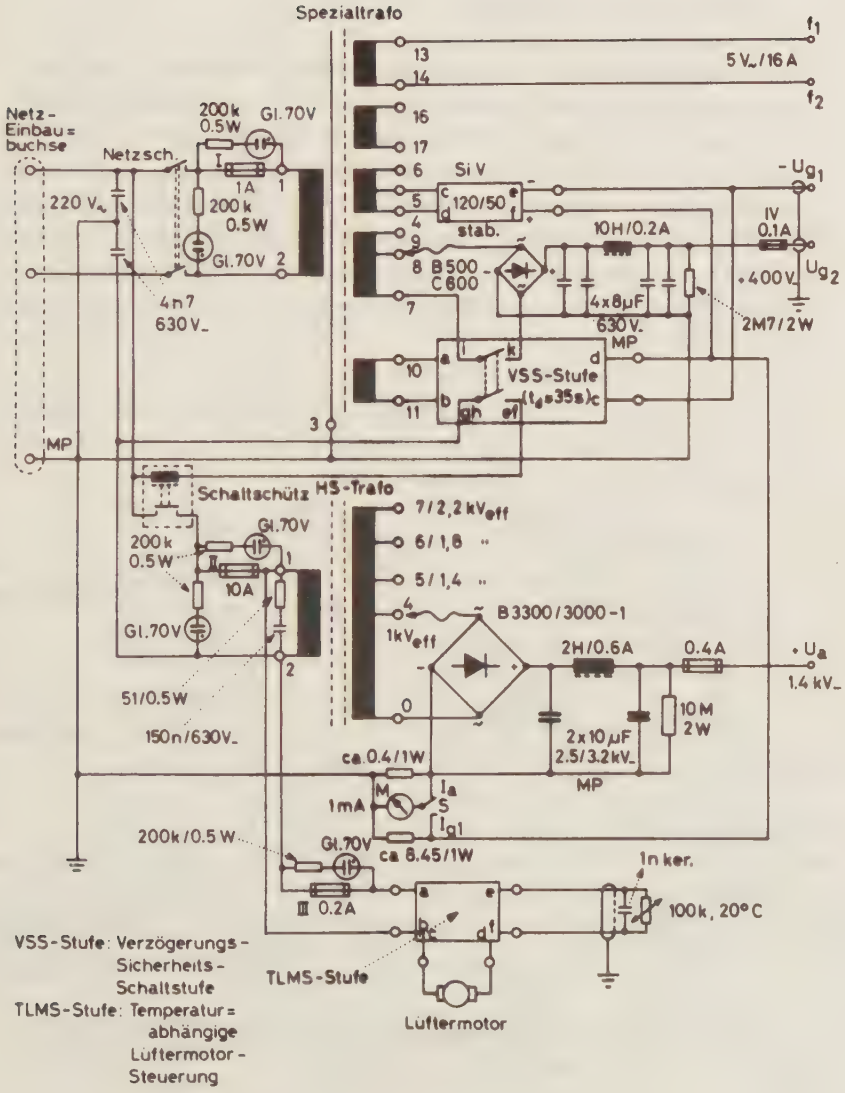


Abb. 37 SWR-Brücke mit Schwellwertschalter

7) Stromversorgung (Abb. 38)

Auf eine detaillierte Beschreibung der Stromversorgung der Leistungsstufe wurde zugunsten eines ausführlichen Schaltbildes verzichtet. Sie ist nach den üblichen Regeln aufgebaut[65], und bedarf somit keiner besonderen Erläuterungen.



VSS-Stufe: Verzögerungs-Sicherheits-Schaltstufe

TLMS-Stufe: Temperatur-abhängige Lüftermotor-Steuerung

Abb. 38 Stromversorgung

d) Der Frequenzzähler

1) Zähleinheit (Abb. 39)

Das Gerät dient zur genauen Bestimmung der Puls- und Betriebsfrequenz. Die Schaltung verwendet fast ausschliesslich Bausteine der TT-Logik. Da zum Zeitpunkt der Konstruktion der Preis für Halbleiter-Anzeigen den für Gasentladungsröhren noch um das 7-8 fache übertraf, wurde eine Anzeige der Information über Nixie-Röhren gewählt.

Die Zähleinheit mit Zwischenspeicher und Display (Abb. 39) arbeitet nach schon klassisch zu nennenden Prinzipien[66].

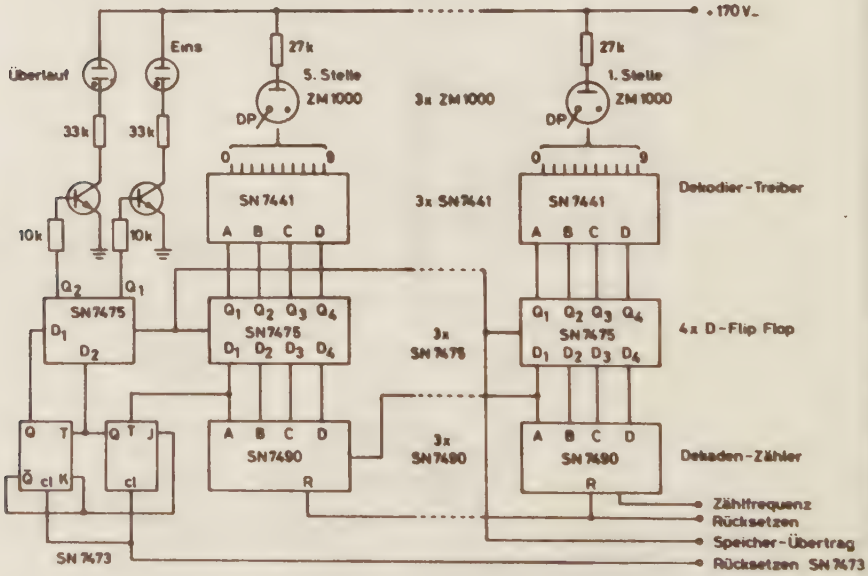


Abb. 39 Zähleinheit mit Zwischenspeicher und Display (Frequenzzähler)

2) Programmsteuerung (Abb. 40)

In der Programmeinheit (Abb. 40) finden sich Teile zur Erzeugung verschiedener Torzeiten einschliesslich der Vorteiler, sowie die Ablaufsteuerung für das eigentliche Zählprogramm. Für verlängerte Auslesung ist eine Programm-Verzögerung vorgesehen. Der monostabile Multivibrator ($T_{3,4}$) setzt eine Pausenzeit von 1,5 - 20 sec zwischen die Programm-Abläufe[67]. Als Zeitbasis dient üblicherweise die Netzfrequenz 50 Hz, deren Genauigkeit (0,1 %) den möglichen Fehler des Zählergebnisses festlegt. Für den vorliegenden Anwendungsfall ist das netzsynchronisierte Messen ausreichend genau

Die Triggerschaltung $T_{1,2}$ arbeitet auch bei stark gestörtem Netz zuverlässig. Für höhere Anforderungen kann eine externe Zeitbasis (100 Hz) angeschlossen werden.

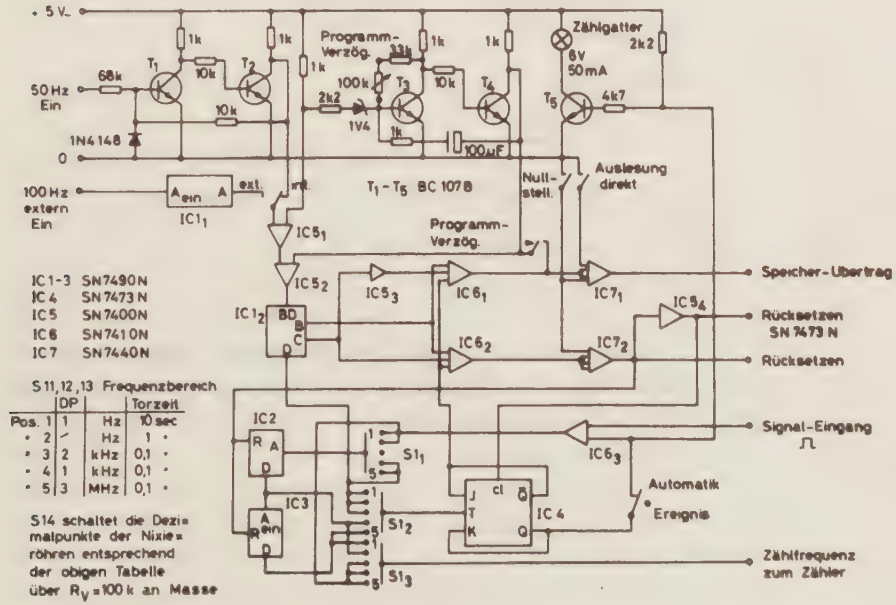


Abb. 40 Programmeinheit des Frequenzzählers

3) Eingangsverstärker (Abb. 41)

Der Eingangsverstärker (Abb. 41 [68]) arbeitet von 0-30 MHz bei einem Eingangsspannungsbedarf von 0,1-0,5 V_{eff}. Kurzzeitige Überspannungen bis 200 V schaden dem Dual-Gate MOS-FET 40673 (RCA) nicht. Die nachgeschalteten zwei Inverterstufen ergeben mit der Rückkopplungsschleife (R_8,D_2) ein Kippverhalten, wobei die Schaltschwelle durch R_7 einstellbar ist.

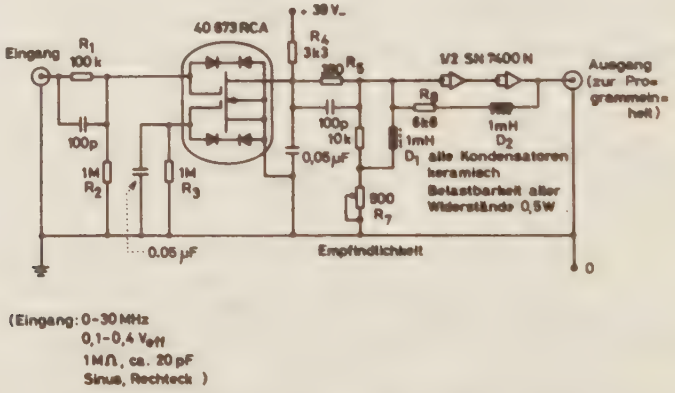
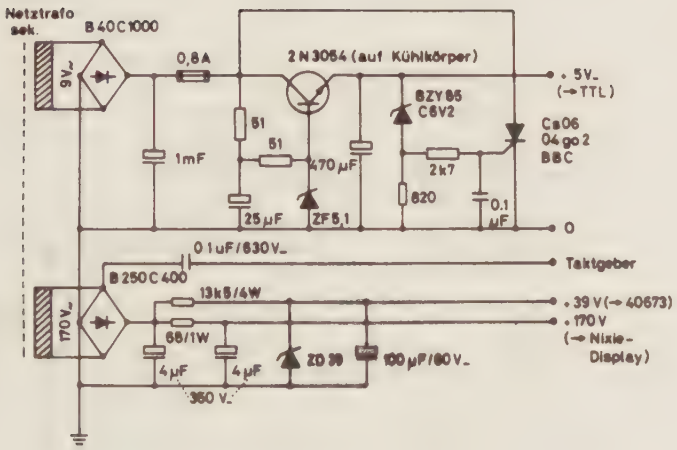


Abb. 41 Eingangsverstärker des Frequenzzählers

4) Netzteil

Da TTL-ICs empfindlich gegen Überspannung sind, enthält das Netzteil als Besonderheit eine entsprechende Sicherung (Thyristor). (siehe Abb. 42)



e) Der Pulsgenerator

1) Oszillator (Abb. 42)

Als Oszillator findet ein spannungsgesteuerter, kollektorgekoppelter, astabiler Multivibrator (voltage controlled oscillator) Verwendung[69]. Der pnp-Transistor T_5 speist als spannungsabhängige Stromquelle die Basis des Schalttransistors T_2, analog dazu versorgt T_6 die Basis von T_1 mit definiertem Strom. T_3 und T_4 sorgen im passenden Schaltzustand des Multivibrators für ein schnelles Entladen der jeweils umzuladenden Kapazität. Zusammen mit den beiden Dioden verursachen sie die äusserst steilen Flanken der Rechteck-Ausgangs-Spannung ($t_r \sim t_f < 30$ nsec). Diese wird über T_7 und C_3 rückwirkungsfrei ausgekoppelt. Am Trimmer P lässt sich das Tastverhältnis der Schwingung in Grenzen vorwählen. Bei extremen Stellungen von P und Frequenzen >1,8 MHz leidet das

Anschwingverhalten der Schaltung. Verdreht man den Trimmer P bei konstanter Steuerspannung, so ändert sich neben dem Tastverhältnis auch die Eigenfrequenz des Oszillators.

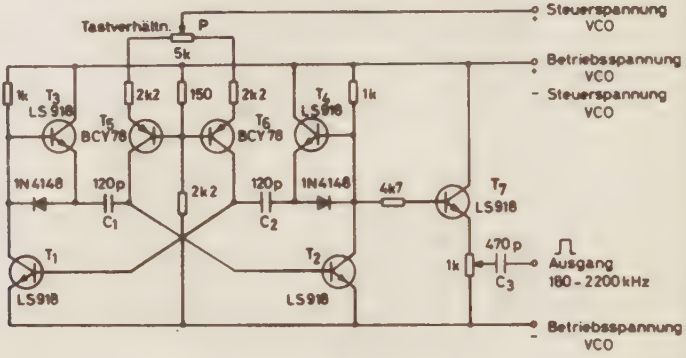


Abb. 42 Oszillator des Pulsgenerators

Der Steuergenerator ist unter Verwendung hochwertiger Bauteile mit geringen Temperaturkoeffizienten (Styroflex-Kondensatoren, Metallfilm-Widerstände) auf keramischem Substrat aufgebaut und in einem mit Polystyrol isolierten Gehäuse untergebracht, um Temperatureinwirkungen auf die Schaltung weiter zu reduzieren. Die Frequenzschwankungen bleiben nach 20 Minuten Betriebszeit während einer Stunde unter 0,5 %. Im Gerät wird der Bereich zwischen 180 kHz und 2,2 MHz ausgenützt. Betrachtet man die Linearität der Ausgangsfrequenz in Abhängigkeit von der Steuerspannung, so liegen die Abweichungen von der Spannungssteilheit 100 kHz/V im gesamten Nutzbereich unter 0,3 %.

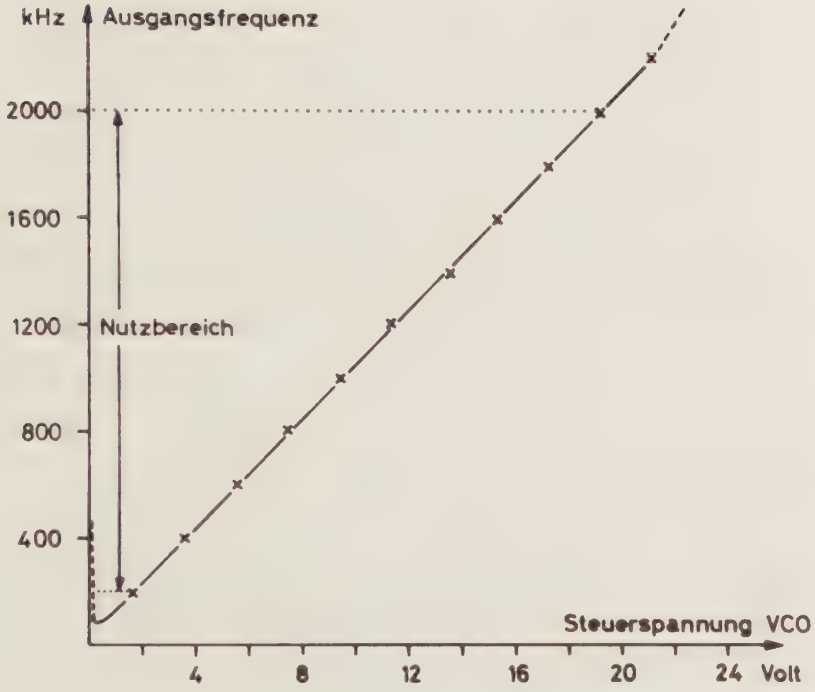


Abb. 43 Ausgangsfrequenz des Oszillators in Abhängigkeit von der Steuerspannung

2) Frequenzteiler und Tastverhältnis-Vorwahl (Abb. 44)

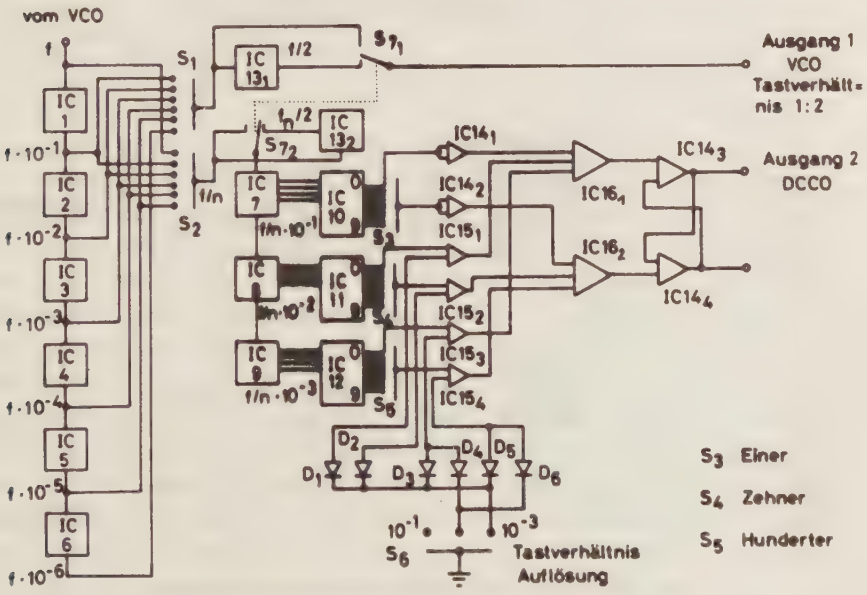
Oszillatoren mit variabler Frequenz zeigen eine je nach Schaltung und Aufbau unterschiedliche Temperaturdrift ihrer Ausgangswerte. Bei astabilen Multivibratoren kann zusätzlich das Tastverhältnis der Rechteckschwingung einem Temperatur-

gang unterliegen. Auch ein nachgeschalteter monostabiler Multivibrator zum Einstellen variabler Tastverhältnisse unterliegt in seinen Arbeitswerten gewissen Temperatureffekten. Alle thermischen Einflüsse auf die Ausgangswerte einer Schaltung lassen sich unmittelbar durch die Temperaturkoeffizienten ihrer aktiven und passiven Bauteile erklären. Durch geeignete Dimensionierung der Grundschaltung, sinnvoller Verwendung hochwertiger Bauelemente und Anwendung zusätzlicher Schaltungen zur Temperaturkompensation können die erwähnten Effekte sehr klein gehalten werden.

Die selbstentwickelte Schaltung (Abb. 44) gestattet die Vorwahl des Tastverhältnisses einer Rechteckschwingung im digitalen, also mathematisch exakt festgelegten, reproduzierbaren Einzelschritten. Sie arbeitet mit Bausteinen der TT-Logik und zeigt bezüglich des Tast-Verhältnisses keinerlei messbare Temperatureffekte. Auf die mathematischen und elektronischen Grundlagen (Boolesche Algebra, Digitaltechnik [70]) kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Jede Impulsperiode wird je nach Auflösung A in 10, 100 oder 1000 gleichgrosse Einzelschritte zerlegt und die Pulsdauer in Form einer ganzen Zahl X vorgegeben. Das Tastverhältnis T ergibt sich also immer als echter Bruch: $T = \frac{X}{A}$. Durch die dekadische Abstufung der Auflösung kann das Tastverhältnis genauso einfach als Dezimalbruch angegeben werden.
Die Eingangsfrequenz f_o kann bis zur oberen Frequenzgrenze (ca. 30 MHz) der TTL-ICS gewählt werden, die Ausgangsfrequenz liegt um den Auflösungsfaktor tiefer als f_o.

Am Ausgang 1 steht eine Rechteckschwingung mit konstantem Tastverhältnis $\frac{1}{2}$ zur Verfügung. Dazu wird die Eingangsfrequenz f_o auf sechs in Serie geschaltete Teilerstufen (IC 1-6) gegeben, deren Ausgänge über den Stufenschalter S_1 abgefragt werden können. Das starre Tast-Vernältnis 0,5 am Ausgang entsteht durch Nachschalten eines Flip-Flops (IC 13_1).

Mit S_2 wird eine weitere Zählerkette (IC $_{7,8,9}$) angesteuert. Die jeweilige BCD-Information wird im nachgeordneten Dekodier-Netzwerk umgesetzt und einem dekadischen Vorwahlschalter zugeführt (S_3, S_4, S_5). In den folgenden NAND-Gattern (IC $14_1, 14_2, 15, 16$) werden die angewählten Informationen weiterverknüpft und im NAND-Flip-Flop (IC $14_3, 14_4$) zur Rechteckschwingung mit dem gewünschten Tastverhältnis zusammengesetzt. Mit Schalter S_6 wird der Informationsfluss von den Schaltern S_{3-5} zu den NAND-Gattern IC $_{16}$ festgelegt. Die Ge-Dioden D_{1-6} entkoppeln die Schalterstellungen von S_6.



IC 1-9 SN7490N / IC 10-12 SN7442N / IC 13 SN7473N
IC 14,15 SN7400N / IC 16 SN7410N / D1-6 AA136 TFK

Abb. 44 Frequenzteiler und Tastverhältnisvorwahl

3) Stromversorgung (Abb. 45)

Die Stromversorgung (Abb. 45) verwendet in allen Stufen integrierte Spannungsregler[71] teilweise mit externen Serientransistoren. Sie liefert äusserst konstante Ausgangsspannungen und gewährleistet damit stabile Betriebsbedingungen für die angeschlossenen Stufen.

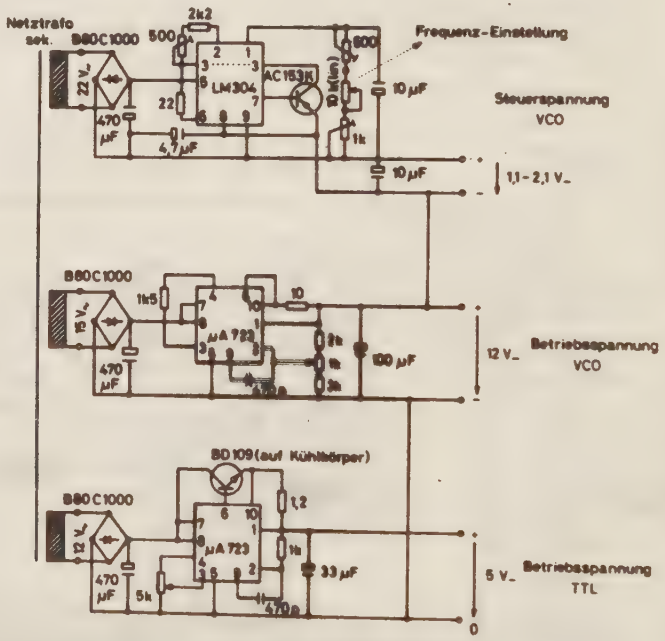


Abb. 45 Stromversorgung des Pulsgenerators

XI. Zusammenfassung

Bei früheren Untersuchungen[11] an plasmolyseempfindlichen Verbindungen war der Wunsch nach einer apparativen Methode aufgetaucht, die Plasmaumsetzungen bei extrem niedrigen HF-Energien zuliess. Untersuchungen von Thornton et al[10] hatten gezeigt, dass in gepulsten Gleichspannungsplasmen verglichen mit Dauerstrich-Plasmen andere Energieausbeuten zu erreichen waren. Es war zu klären, ob und wie Pulsbedingungen die Produktverteilung von cw-HF-Plasmen bei der Umsetzung organischer Verbindungen beeinflussen würden.

Es lag nahe, vor Beginn der chemischen Vergleiche erst einmal die bisherigen Verfahren zur Bestimmung der HF-Leistung zu optimieren. Um nicht an langwierig und ungezielt zu erarbeitende Empirie gebunden zu sein, wurden exakte elektronische Messverfahren erdacht und auf das vorliegende Problem angewendet. Es resultierten zwei Bestimmungsmethoden für den ohmschen Plasma-Ersatzwiderstand und damit exakte Dimensionierungsgrundlagen für die im apparativen Aufbau verwendeten Arbeitsschwingkreise. Damit war eine exakte Anpassung von HF-Generator, Leistungsmessgerät und Plasma gegeben, gleichbedeutend mit genauen, reproduzierbaren Messmöglichkeiten für die an das Plasma abgegebene Leistung. Als willkommenes Nebenprodukt ergab sich eine einfache Kontrollmethode für die Werte der Elektronendichte bei jedem Plasmaversuch. Einer Notwendigkeit entsprechend wurden in der Folge ausführliche Dimensionierungsgrundlagen für Arbeitsschwingkreise erarbeitet und erprobt. Die qualitative Wertung der verschiedenen Elektrodenformen zur HF-Einkopplung ins Plasma ergänzte das Thema Energieübertragung- und Messung.

Apparative Einzelheiten über Plasmauntersuchungen im KW-Bereich waren nicht literaturbekannt. Eine Sonderanfertigung durch kommerzielle Firmen überstieg den finanziellen Rückhalt für die Arbeit. Aus diesen Gründen wurde nach entsprechender Einarbeitung in die elektronischen Fragestellungen selbst ein spezielles Apparate-Konzept entworfen, berech-

net und gebaut. Bei der Erprobung im Laborbetrieb mit chemischen Umsetzungen konnten dank des "verstandenen" Konzepts alle erst aus dem Experiment erwachsenden Probleme in kürzester Zeit angepasst werden.

Die Anwendung der Apparatur erweiterte das Experimentierfeld der Plasmachemie wesentlich. So erlaubte sie endlich die Umsetzung extrem plasmolyse-empfindlicher Substanzen und gestattete interessante Einblicke in die mechanistischen Seiten einiger Decarbonylierungsreaktionen.

Mit Benzaldehyd wurden die ersten Erfahrungen an gepulsten Plasmen gesammelt. Die Beständigkeit des Phenyl-Fragments gegenüber der relativen Unbeständigkeit des Benzoyl-Bruchstücks lassen hier kaum signifikante Unterschiede zwischen dem gepulsten und cw-Verfahren erkennen.

Bei Pyridin-2-aldehyd liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Das im Vergleich zum Benzoyl-Fragment stabilere Pyridoyl-Teilchen verursacht deutlich geänderte Produktverteilungen zwischen beiden Verfahren. Entgegen früheren Ergebnissen konnten besonders in Pulsplasmen neben Dipyridylen auch Dipyridylketon und Dipyridyldiketon in merklichen Ausbeuten erhalten werden.

Thiophen-2-aldehyd zeigte bei der Plasmolyse in merklichem Umfang neben der Decarbonylierung die konkurrierende, intramolekulare Schwefel-Abspaltung. Ein Puls-Ansatz lieferte sogar Terthienyle, ein Zeichen für die schonende Umsetzungsbedingungen in gepulsten Plasmen; die präparative Optimierung war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Furan-2-aldehyd fragmentierte bei früheren Versuchen im Hochspannungsplasma, wie auch bei den vorliegenden Untersuchungen in cw-Plasmen, überwiegend zu C_3, C_2-Bruchstücken, die sich teilweise -wie jetzt erst nachgewiesen- zu aromatischen Kohlenwasserstoffen kombinieren. Aldehyd-Plasmolyseprodukte wie z.B. Difurylketon und Difuryldiketon

konnten wegen der Instabilität und aussergewöhnlichen Decarbonylierungsbereitschaft des Furan-Systems nicht gefunden werden. Ein Pulsplasma mit extremen Parametern brachte zum ersten Mal nachweisbare Mengen von Difuryl.

Bei Phenylisocyanat trat bei cw- und Pulsversuchen die nach einer CO-Eliminierung zu erwartende Nitrenchemie auf. Durch CH-Einschiebung des Singlett-Nitren-Stickstoffs am Phenylring entstehen grosse Mengen an oligomeren und polymeren Polyanilinen, und durch die leichte Ausbildung chinoider Strukturen bildet sich "Anilinschwarz". In der Folge finden sich grosse Mengen Anilin; CN-Bruchstücke der Phenyl-Nitrene bilden mit Phenylfragmenten Benzonitril. Interessantes Dimerisierungsprodukt des Phenyl-Triplett-Nitrens ist das Azobenzol, das besonders bei Pulsplasmen begünstigt auftritt.

Mit dem Pulsverfahren wird die Plasmolyse auch sehr empfindlicher Verbindungen ermöglicht. Ob der Unterschied in der Produktverteilung von cw- und Pulsplasmen auf die Verminderung von Sekundärreaktionen in den Pulspausen zurückgeht, oder ob die erniedrigte mittlere HF-Energie dafür den Ausschlag gibt, kann aus den bisherigen Untersuchungen noch nicht abgelesen werden. Die vorliegende Arbeit eröffnet aussichtsreiche Aspekte für die Plasmachemie organischer Verbindungen.

XII. Literaturverzeichnis

1) M. Berthelot, Comptes rendus 151, 1351 (1910)

2) Übersicht bei H. Suhr, Angew. Chem. 84, 876 (1972)
Angew. Chem. internat. Edit. 11, 781 (1972)

3) M.M. Shahin, Electrical Discharge Plasma, Kap.V in
M. Venugopalan, Reactions under Plasma Conditions,
Wiley-Interscience, 1971, S. 286

4) G. Möllenstedt, Physik der Gasentladung, Vorlesungsskriptum 1968/69

5) K.G. Müller, Vortragsmanuskript Industriekolloquium
"Plasmachemie" im Battelle-Institut e.V., Ffm, 6.05.1971

6) G. Janzen, W. Staib, G. Kruppa, U. Schücker und H. Suhr,
Ber. Bunsen Ges. 78, 440 (1974)

7) G. Janzen, W. Staib, G. Kruppa, U. Schücker u. H. Suhr,
in Vorbereitung

8) K.G. Müller, Chem. Ing. Techn. 3, 128 (1973)

9) F.K.Mc. Taggart, Plasma Chemistry in Electrical Discharges
Elsevier, 1967, S. 39

10) B.A. Brown, C.R. Howarth und J.D. Thornton, J.Phys. D.
3, (11) 1970, pp. 167-169

11) G. Kruppa, Diplomarbeit Tübingen, 1970
H. Suhr, R.I. Weiss, Angew. Chemie (International Edition)
9, 312 (1970)
A. Szabo, Dissertation Tübingen, in Vorbereitung

12) D.Q. Posin, Phys. Rev. 73, 496 (1948)
L. Gould, L.W. Roberts, J. appl. Phys., 27, 1162 (1956)
V.E. Golant, Z. tech. Phys., 27, 2071 (1957)

13) U. Schöch, Dissertation Tübingen 1971

14) Lit 3, S. 313

15) S.C. Brown, Breakdown in Gases: Alternating and High Frequency Fields, in S. Flügge, Handb. d. Phys., Bd XXII, Gasentladungen II, Springer 1956, S. 531

16) Lit 3, S. 320

17) Lit 9, S. 39 ff

18) Lit 3, S. 312

19) Lit 15, S. 534

20) H. Deutsch, Act. Phys. Acad. Sci. Hung., Tomus 31 (4), 277 (1972)

21) H. Deutsch, S. Pfau, Beitr. Plasmaphys. 9, 129 (1969)

22) G. Ahsmann, Philips Res. Rep., 19

23) G. Schröder, Elektrische Nachrichtentechnik Bd. 1, S. 147

24) Telefunken-Laborbuch, Bd. III., S. 70

25) H.H. Meinke, Theorie der HF-Schaltungen, München 1951

26) M. Paul, Kreisdiagramme in der HF-Technik, Oldenbourg, München 1969, S. 176

27) P.H. Smith, Electronic Applications of the Smith Chart, Mc Graw Hill, 1969

28) H.v. Engel, Ionized Gases, Oxford, Clarendon Press 1965, S. 124

29) G. Janzen, Z. ang. Phys. 31, 296 (1971)

30) Lit 9, S. 44

31) RCA, Halbleiterschaltungen der Leistungselektronik, Neye-Enatechnik, Hamburg 1971, S. 263 ff

32) ASEA-Handbook, West Hartford USA, 1973, S. 48 ff

33) H. Meinke, F.W. Gundlach, Taschenbuch der HF-Technik Springer 1968, Kap. C

34) Th. Korneff, Introduction to Electronics AP New York, 1960

35) J.H. Dehrtsen, Physik, Springer 1963, S. 268

36) Philips Eindhoven, Der Induktionsplasmabrenner und seine Theorie (77.063 BD)

37) A. Lange, Skineffekt, Proximityeffekt, Wirbelstrom in Hüllen Kap A. 3 Lit 32

38) Elektronik-Grundlagen, Europa-Lehrmittel, Wuppertal 1969, S. 55

39) Lit 31, S. 375

40) D. Bryce-Smith u. A. Gilbert, J. Chem. Soc. 1964, 2428
R.C. Cookson et al., J. Chem. Soc. 1964, 3062

41) J. Momigny, L. Brahier u. L. D'or, Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belges 48, 1002 (1962)
F. Natalis u. J.L. Franklin, J. phys. Chem. 69, 2935 (1965)

42) Barreswil u. Boudault, Liebigs Ann. Chem. 52, 360 (1844)

43) J. Damerian u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1530 (1901)

44) M. Berthelot, Comptes rendus 126, 876 ff

45) W. Honefeld, Zulassungsarbeit 1973

46) R.I. Reed, J.C.D. Brand, Transfaraday Soc. 54, 184 (1958)

47) J.R. Majer, C.R. Patricand, J.C. Robb, Transfaraday Soc. 57, 14 (1961)

48) R.I. Reed, M.B. Thornly, Transfaraday Soc. 54, 949 (1958)

49) T.L. Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, London Butterworths 1958, S. 273,274

50) H.K. Christen, Grundlagen der organischen Chemie, Sauerländer-Diesterweg-Salle Frankfurt 1972

51) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, Mass Spectrometry of organic Compounds, Holden-Day Inc., 1967, Kap. 24

52) Prof.Dr.H. Wynberg, Department of Organic Chemistry The University, Zernikelaan, Groningen (Holland)

53) Lit 53, Kap. 23.-1

54) G. Rosskamp, Dissertation Tübingen 1972

55) H. Staudinger, E. Endle, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1442 (1913)

56) R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1125 (1908)

57) H. Suhr, u. eigene Arbeiten, unveröffentlicht

58) R.G. Bosisio, C.F. Weissfloch, M.R. Wertheimer, J. Microwave Power, 74, 1972

59) H. Koch, Transistorsender, Franzis München, 1970, sowie Lit 30,31

60) Elektor 4, 1973, 4-50

61) W. Burkhardtsmaier, W. Buschbeck, A. Ruhrmann in Lit. 33, S. 1036

62) Datenblatt RS 686, AEG-Telefunken, Röhrenwerk Ulm,

63) Siemens, Halbleiterschaltungen 1967, 3.6., 43

64) E.J.A. Richter, H.-P. Schippers, Thyristoren: Grundlagen und Anwendungen, Intermetall Freiburg, 1971, S. 50

65) Lit. 31, Kap. V

66) B. Kazemier, Elektor 1, 123 (1971)

67) B. Kazemier, Elektor 4, 437 (1971)

68) Heathkit-Counter IB 101, Assembly Manual

69) Elektronik, Arbeitsblatt Nr. 60, Teile 1+2, Franzis München,
A. Flynn, Electronic Eng., 4, 23 (1973)

70) DPG, Handbuch der Elektronik, Teil 2, Digitaltechnik, DPG Bremen,

71) Datenblatt Integrierter Spannungsregler µA 723, Intermetall Freiburg
Datenblatt: Negative Voltage Regulator LM 304, National Semiconductor

Lebenslauf

Am 30. September 1943 wurde ich als zweiter Sohn des Bankkaufmanns Josef Kruppa und seiner Ehefrau Margarete, geb. Hübner, in Breslau/Schlesien geboren.
Nach unserer Flucht im Frühjahr 1945 gelangte ich nach Herbrechtingen/Brenz.
Mein Vater kehrte 1948 aus der Kriegsgefangenschaft zurück.
Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Herbrechtingen und trat anschliessend in das Gymnasium Giengen/Brenz ein. Dort legte ich im Frühjahr 1962 die Reifeprüfung ab.
Im Sommersemester 1962 begann ich an der Universität Tübingen das Studium der Chemie und bestand im Juli 1965 die Vordiplom-Prüfung für Chemiker. Im Wintersemester 1966/67 setzte ich das Studium in Tübingen fort und legte im November 1969 die mündliche Prüfung im Chemie-Hauptdiplom ab. Es folgte meine Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. H. Suhr; sie wurde im April 1970 abgeschlossen.
Seit 30. September 1969 bin ich verheiratet.
Ab Mai 1970 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit "Über das Verhalten organischer Verbindungen in gepulsten HF-Niederdruck-Plasmen" im Chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Suhr. Die Bearbeitung des Themas wurde durch eine umfassende Elektronik-Ausbildung an der Technischen Akademie Esslingen und der Handwerkskammer Reutlingen in den Jahren 1970-1972 wesentlich erleichtert.
Im Wintersemester 1973/74 erhielt ich die Zulassung zum Studium der Humanmedizin.
Die vorliegende Doktorarbeit konnte ich im Juni 1974 abschliessen.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Herren Professoren und Dozenten:

D. Babel, E. Bayer, E. Breitmaier, W. Bues,
W. v. Engelhardt, G. Häfelinger, M. Hanack,
S. Kemmler-Sack, G. Kortüm, W. Kraus, H. Krüger,
F. Lingens, H. Machleidt, H. Mauser, Eu. Müller,
G. Opitz, H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Schweizer,
E. Stumpp, H. Suhr, H.-G. Trieschmann